

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2015/2016

**REMOÇÃO DE ARSÉNIO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR ADSORÇÃO
NA ALGA *SARGASSUM MUTICUM* REVESTIDA DE FERRO**

BÁRBARA RAQUEL DA COSTA VIEIRA

Dissertação submetida para obtenção do grau de
MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

Presidente do Júri: Doutor Manuel Fernando Ribeiro Pereira

(Diretor do curso e presidente da Comissão Científica e da Comissão de Acompanhamento do
Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente)

Orientador académico: Doutora Sílvia Cristina Rodrigues dos Santos

(Investigadora de Pós-Doutoramento do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de
Engenharia da Universidade do Porto)

Co-orientador académico: Doutora Arianne Maciel Abranches Pintor

(Investigadora do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade
do Porto)

Fevereiro, 2016

RESUMO

O arsénio é um metaloide tóxico mesmo em concentrações baixas, sendo que a sua presença na água constitui um risco para a população mundial. O trabalho apresentado teve como objetivo a aplicação de um processo alternativo de remoção deste elemento das águas, que pudesse constituir uma opção viável relativamente às tecnologias utilizadas atualmente.

O processo apresentado consiste na remoção de arsénio de águas contaminadas por adsorção na alga *Sargassum muticum* revestida de ferro. Esta alga castanha encontra-se bastante disponível ao longo da costa portuguesa, sendo proposto um tratamento adicional (revestimento com ferro) bastante simples e relativamente barato.

Os ensaios de adsorção de As(III) e de As(V) realizados permitiram estudar a influência de parâmetros como o tipo de revestimento, pH, cinética e equilíbrio. Verificou-se uma maior viabilidade na realização de ensaios a pH 7, principalmente para o As(III), devido à ocorrência de menor lixiviação do ferro retido no revestimento das algas. Nas cinéticas de adsorção, o modelo de pseudo 1ª ordem foi o que melhor se ajustou aos ensaios realizados com o As(V), enquanto que o modelo de pseudo 2ª ordem se ajustou melhor aos ensaios realizados com o As(III). Nos ensaios de equilíbrio de adsorção, obteve-se um valor de Q_{max} igual a 4,19 mg/g para o As(III) e igual a 7,30 mg/g para o As(V), a pH 7 e 20 °C.

O mecanismo de adsorção proposto baseia-se no pressuposto de que a espécie de arsénio que é adsorvida é o As(V). Os resultados obtidos nos ensaios cinéticos de adsorção evidenciam este pressuposto devido à ocorrência de maior lixiviação de ferro nos ensaios realizados com As(III), o que pode indicar a ocorrência de redução do Fe(III) retido no revestimento das algas a Fe(II). Esta redução pode ser acompanhada pela oxidação do As(III) a As(V), sendo esta a espécie adsorvida. Os resultados dos ensaios de equilíbrio de adsorção realizados com o As(III) também vão de encontro a este mecanismo, já que se detetou a presença de Fe(II) e As(V) nas soluções resultantes, evidenciando ainda mais a ocorrência de reações de oxidação-redução.

A aplicação deste processo de adsorção com *S. muticum* revestida de ferro a uma água contaminada permitiu a obtenção de remoções de arsénio semelhantes às obtidas através de um processo de coagulação/floculação tradicional. No entanto, a adsorção apresenta-se mais vantajosa, pois produz menor quantidade de lamas e as algas utilizadas podem ser regeneradas e utilizadas para outros fins, como incorporação em materiais de construção. Evidencia-se, ainda, o facto de este processo aproveitar materiais que, se não fossem utilizados ficariam acumulados nas praias, constituindo uma alternativa de gestão destes resíduos.

ABSTRACT

Arsenic is a toxic metalloid even at low concentrations and its presence in water is a risk to the world population. The goal of the present study involved the implementation of an alternative process for removing this element from water, which could be used as viable option compared to the currently used technologies.

The proposed process involves the removal of arsenic from contaminated water by adsorption on the seaweed *Sargassum muticum* coated with iron. This brown seaweed is widely available along the portuguese coast and the proposed treatment (iron coating) is quite simple and relatively inexpensive.

The adsorption assays conducted with As(III) and As(V) allowed the study of the influence of parameters such as the type of coating, pH, kinetics and equilibrium. It was verified a greater viability when conducting the assays at pH 7, especially for As(III) due to the occurrence of less leaching of iron retained in the coating of the algae. In the adsorption kinetics the pseudo 1st order model was the best fit to the tests carried out with As(V), while the pseudo 2nd order model fitted best to the tests carried out with As(III). In the adsorption equilibrium assays, a Q_{max} value of 4.19 mg/g for As(III) and 7.30 mg/g for As(V) was obtained at pH 7 and 20 °C.

The proposed adsorption mechanism is based on the assumption that the adsorbed arsenic species is As(V). The results obtained in the adsorption kinetics tests are in agreement with that assumption due to the occurrence of higher iron leaching in the assays performed with As(III), which may indicate the occurrence of Fe(III) reduction retained in the coating of the algae to Fe(II). This reduction is complemented by the oxidation of As(III) to As(V), thus being As(V) the arsenic adsorbed species. The results of the adsorption equilibrium assays carried out with As(III) are also in agreement with this assumption, since the presence of Fe(II) and As(V) was detected in the resulting solutions, further showing the occurrence of oxidation-reduction reactions.

The application to a real effluent of an adsorption process with iron-coated *S. muticum* resulted in arsenic removal efficiencies similar to the ones obtained by a traditional process of coagulation/flocculation. However, adsorption appears more advantageous because this process produces less amount of sludge and the algae may be regenerated and used for other purposes such as incorporation into construction materials. Furthermore, the adsorption process provides an alternative management option of materials, which would be retained on the beaches if not used for this purpose.

AGRADECIMENTOS

Deixo o meu agradecimento ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e ao laboratório associado LSRE (*Laboratory of Separation and Reaction Engineering*), com especial agradecimento à Professora Cidália Botelho pela disponibilização dos meios necessários à realização deste trabalho.

Agradeço aos meus colegas do laboratório E404A, pela companhia diária, e também à Engenheira Liliana Pereira pelo auxílio durante os meses de realização do trabalho experimental.

Deixo o meu especial apreço às minhas orientadoras, Doutora Sílvia Santos e Doutora Ariana Pintor, com quem foi um prazer desenvolver este trabalho. Agradeço todos os ensinamentos e críticas construtivas, que permitiram melhorar o meu espírito crítico. Agradeço especialmente todo o tempo despendido, atenção, amizade, motivação e apoio demonstrados.

Agradeço aos meus colegas de curso por toda a amizade e apoio ao longo do meu percurso académico. Agradeço especialmente aos meus amigos Filipa Silva, Ricardo Faria e António Fernandes pela companhia durante os meses de realização desta dissertação, e à Sara Guimarães, por ser minha colega de carteira e de café durante todos estes anos.

Deixo um agradecimento especial ao meu namorado, Vítor Abreu, pelo apoio, amizade e amor incondicionais, e por me transmitir forças todos os dias. Tudo seria mais difícil se não te tivesse comigo.

Agradeço aos meus irmãos, Rui, Patrícia e Laura Vieira por terem contribuído na minha formação como pessoa e por estarem dispostos a aturar-me todos dias. Aprendi muito convosco.

Por fim, agradeço aos meus pais, Augusto Costa e Maria Fernanda Gaspar, pelos valores que me transmitiram e por lutarem todos os dias para que eu pudesse ter uma educação a nível superior. Dedico-vos este trabalho, pois sem vocês nada disto seria possível.

CONTEÚDO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
1.1.	ENQUADRAMENTO E APRESENTAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	1
1.2.	OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO	1
1.3.	ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	1
1.4.	ARSÊNIO	2
1.4.1.	FONTES E DISTRIBUIÇÃO	2
1.4.2.	QUÍMICA EM FASE AQUOSA	4
1.4.3.	IMPACTES NA SAÚDE HUMANA	5
1.4.4.	TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO DA FASE AQUOSA	7
1.5.	<i>SARGASSUM MUTICUM</i>	10
2.	MATERIAIS E MÉTODOS	13
2.1.	LAVAGEM E REVESTIMENTO DAS ALGAS	13
2.1.1.	REVESTIMENTO 1	13
2.1.2.	REVESTIMENTO 2	14
2.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	15
2.2.1.	ANÁLISE QUÍMICA DE FERRO	15
2.2.2.	PONTO DE CARGA NULA	15
2.2.3.	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	16
2.3.	ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	17
2.3.1.	SOLUÇÕES DE ARSÊNIO	17
2.3.2.	MÉTODOS ANALÍTICOS	17
2.3.3.	TESTES PRELIMINARES DE ADSORÇÃO	22
2.3.4.	ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH.....	22
2.3.5.	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	22
2.3.6.	ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	23
2.4.	APLICAÇÃO A UMA ÁGUA CONTAMINADA	24
2.4.1.	ÁGUA CONTAMINADA	24
2.4.2.	ENSAIOS DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO	24
2.4.3.	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	26
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
3.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	27
3.1.1.	ANÁLISE QUÍMICA DE FERRO	27
3.1.2.	Pzc	27
3.1.3.	FTIR	28
3.2.	ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	29

3.2.1.	TESTES PRELIMINARES DE ADSORÇÃO	29
3.2.2.	ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH.....	31
3.2.3.	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	32
3.2.4.	ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	37
3.3.	APLICAÇÃO A UMA ÁGUA CONTAMINADA	41
3.3.1.	ANÁLISE DA ÁGUA CONTAMINADA	41
3.3.2.	ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO	41
3.3.3.	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	44
4.	CONCLUSÕES.....	47
5.	SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO	51
	REFERÊNCIAS	53
	ANEXOS.....	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição espacial do arsénio em Portugal: à esquerda no solo e, à direita, nas águas subterrâneas (Cama et al. 2008).	3
Figura 2 – Diagrama de especiação do As(III) e As(V) em função do pH e do potencial redox (Kumaresan and Riyazuddin 2001).	5
Figura 3 – MCL relativos ao arsénio estabelecidos por diferentes países (Mondal et al. 2013).	6
Figura 4 – Arsenicosis, doença resultante da exposição prolongada a águas contaminadas com elevadas quantidades de arsénio (Rodríguez-Lado et al. 2013).	6
Figura 5 – Alga castanha <i>Sargassum muticum</i> (Guiry 2002).	11
Figura 6 – À esquerda, aspeto da alga virgem; ao centro, lavagem da alga virgem; à direita, aspeto da alga lavada após secagem.	13
Figura 7 – À esquerda, algas revestidas com o revestimento 1; à direita, algas revestidas com o revestimento 2.	14
Figura 8 – Equipamento utilizado na digestão ácida das amostras de alga.	15
Figura 9 – À esquerda, equipamento de FTIR; à direita, suporte de amostras sólidas para análise.	16
Figura 10 – À esquerda, espectrofotómetro de absorção atómica de chama e, à direita, câmara de grafite.	19
Figura 11 – Equipamento utilizado na voltametria de redissolução catódica, modelo 663 VA Stand.	20
Figura 12 – Espectrofotómetro de absorção UV-Vis utilizado na determinação do Fe(II).	21
Figura 13 – Equipamento de Jar-Test utilizado nos ensaios de coagulação-floculação realizados com a água contaminada.	25
Figura 14 – Resultados obtidos no ensaio de PZC da alga <i>S. muticum</i>	28
Figura 15 – Resultados obtidos no ensaio de FTIR.	28
Figura 16 – Resultados obtidos nos testes preliminares de adsorção realizados com a alga revestida com o revestimento 1 (a e c) e com o revestimento 2 (b e d).	30
Figura 17 – Resultados dos ensaios realizados para estudo da influência do pH no processo de adsorção: variação das capacidades de adsorção de As(III) e As(V) em função do valor do pH (a) e da quantidade de ferro lixiviado (b).	31
Figura 18 – Variação da quantidade de As(V) adsorvida por grama de alga em função do tempo, para diferentes concentrações iniciais (a) e diferentes dosagens de algas (b), e respetivos ajustes a modelos teóricos.	34
Figura 19 – Variação da quantidade de As(III) adsorvida por grama de alga em função do tempo, para diferentes concentrações iniciais, e respetivos ajustes a modelos teóricos.	36
Figura 20 – Comparação entre a lixiviação de ferro nas amostras de As(III) e As(V) em função do tempo para uma concentração inicial de arsénio de 25 mg/L.	37
Figura 21 – Variação da quantidade adsorvida de As(III) (a) e de As(V) (b) em função da concentração de equilíbrio e respetivos ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich.	39
Figura 22 – Resultados obtidos nos ensaios para determinação do pH ótimo.	42
Figura 23 – Resultados obtidos nos ensaios para determinação da dosagem ótima de coagulante.	43
Figura 24 – Exemplo de reta de calibração do espectrofotómetro de absorção atómica de chama para análise do ferro total.	55
Figura 25 – Exemplo de reta de calibração do espectrofotómetro de absorção atómica de chama para análise do arsénio total.	56
Figura 26 – Exemplo de reta de calibração do espectrofotómetro de absorção atómica com câmara de grafite para análise do arsénio total.	57
Figura 27 – Método de adição de padrão para determinação da concentração de As(III).	58
Figura 28 – Exemplo de reta de calibração do espectrofotómetro de absorção UV-Vis para análise do Fe(II).	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Capacidades máximas de adsorção para diferentes adsorventes registradas na literatura [adaptado de Ungureanu et al (2015)].	10
Tabela 2 – Condições experimentais e analíticas do espectrofotômetro de absorção atômica de chama.	18
Tabela 3 – Condições experimentais e analíticas do espectrofotômetro de absorção atômica com câmara de grafite.	19
Tabela 4 – Condições instrumentais e analíticas utilizadas na voltametria de redissolução catódica.	21
Tabela 5 – Condições experimentais dos ensaios de cinética de adsorção realizados para o As(V) e para o As(III).	23
Tabela 6 – Condições experimentais dos ensaios realizados para determinação do pH ótimo.	25
Tabela 7 – Condições experimentais dos ensaios realizados para determinação da dosagem ótima de coagulante.	26
Tabela 8 – Resultados obtidos na digestão ácida.	27
Tabela 9 – Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos obtidos para o ajuste aos pontos experimentais dos ensaios de adsorção de As(V) em função da concentração inicial e da dosagem de alga.	35
Tabela 10 – Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos obtidos para o ajuste aos pontos experimentais dos ensaios de adsorção de As(III) em função da concentração inicial.	36
Tabela 11 – Parâmetros de ajuste dos ensaios de equilíbrio de As(III) e As(V) aos modelos isotérmicos de Langmuir e de Freundlich.	40
Tabela 12 – Resultados obtidos nos testes de especiação do As e do Fe.	40
Tabela 13 – Resultados das análises realizadas à água contaminada antes do tratamento.	41
Tabela 14 – Resultados obtidos nas análises realizadas à água contaminada tratada por coagulação/floculação.	43
Tabela 15 – Resultados obtidos nos ensaios de adsorção realizados com a água contaminada.	44
Tabela 16 – Resultados da subida de pH realizados ao ensaio 1.	44
Tabela 17 – Padrões utilizados na calibração do espectrofotômetro de absorção atômica de chama para a realização das análises ao ferro total e respectivas absorvâncias médias.	55
Tabela 18 – Padrões utilizados na calibração do espectrofotômetro de absorção atômica de chama para a realização das análises ao arsênio total e respectivas absorvâncias médias.	56
Tabela 19 – Padrões utilizados na calibração do espectrofotômetro de absorção atômica com câmara de grafite para a realização das análises ao arsênio total e respectivas absorvâncias médias.	57
Tabela 20 – Exemplo de condições experimentais para realização do método de adição de padrão para determinação de As(III).	58
Tabela 21 – Padrões utilizados na calibração do espectrofotômetro de absorção UV-Vis para a realização das análises ao Fe(II) e respectivas absorvâncias médias.	59

ABREVIATURAS E SIGLAS

Abs	Absorvância
CSV-SW	<i>Cathodic Stripping Voltammetry-Square Wave</i> (Voltametria de Redissolução Catódica de Onda Quadrada)
FAAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espetrometria de Absorção Atômica de Chama)
FTIR	<i>Fourier Transformed Infrared Spectroscopy</i> (Espetrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier)
GFAAS	<i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espetrometria de Absorção Atômica com Câmara de Grafite)
IP	Intensidade de Pico
MCL	<i>Maximum Contaminant Level</i> (Nível Máximo de Contaminante)
MF	Microfiltração
NF	Nanofiltração
NTU	<i>Nephelometric Turbidity Units</i> (Unidades Nefelométricas de Turbidez)
OI	Osmose Inversa
OMS	Organização Mundial de Saúde
PZC	<i>Point of Zero Charge</i> (Ponto de Carga Nula)
rpm	Rotações por minuto
UF	Ultrafiltração
VLE	Valor Limite de Emissão
VMA	Valor Máximo Admissível

NOTAÇÃO

C_i	Concentração inicial de As (mg/L)
C_t	Concentração de As a t minutos (mg/L)
C_e	Concentração de equilíbrio do metal em solução (mg/L)
k_1	Constante cinética de pseudo 1ª ordem (min^{-1})
k_2	Constante cinética de pseudo 2ª ordem (g/mg.min)
K_L	Constante de equilíbrio de Langmuir (mg/L)
K_F	Constante de equilíbrio de Freundlich (mg/L)
m	Massa de alga (g)
q	Quantidade de As adsorvida por unidade de massa de alga (mg/g)
q_e	Quantidade de As adsorvido no equilíbrio por unidade de massa de alga (mg/g)
q_t	Quantidade de As adsorvido a t minutos por unidade de massa de alga (mg/g)
Q_{max}	Quantidade máxima de As adsorvido por unidade de massa de alga (mg/g)
n	Constante de identificação da intensidade da adsorção
R^2	Coefficiente de determinação
T	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
V	Volume de amostra (L)

SÍMBOLOS QUÍMICOS

Ag	Prata
AgCl	Cloreto de prata
As	Arsénio
As(V)	Arsénio pentavalente
As(III)	Arsénio trivalente
Cl⁻	Íon cloreto
Cu	Cobre
Cu(II)	Cobre bivalente
Fe	Ferro
Fe(II)	Ferro bivalente
Fe(III)	Ferro trivalente
FeCl₃.6H₂O	Cloreto de ferro (III) hexahidratado
Fe₂(SO₄)₃	Sulfato de ferro (III)
FeSO₄.7H₂O	Sulfato de ferro (II) heptahidratado
HAsNa₂O₄.7H₂O	Arsenato de disódio heptahidratado
H₃AsO₃	Ácido arsenioso
H₃AsO₄	Ácido arsénico
HCl	Ácido clorídrico
HNO₃	Ácido nítrico
H₂O₂	Peróxido de hidrogénio
KCl	Cloreto de potássio
NaCl	Cloreto de sódio
NaHCO₃	Bicarbonato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio

1. INTRODUÇÃO

1.1. ENQUADRAMENTO E APRESENTAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

O arsénio é um elemento químico tóxico mesmo em concentrações baixas, sendo que, dependendo da sua forma física e química, pode ter efeitos mutagénicos e até mesmo carcinogénicos. A sua presença no ambiente toma assim particular importância, sendo de elevado interesse a aplicação de tecnologias inovadoras para a sua remoção de águas contaminadas.

As algas constituem um material orgânico bastante disponível na costa portuguesa, de baixo custo, e têm sido utilizadas em processos de remoção de compostos metálicos. Relativamente ao arsénio, a utilização de algas como adsorventes foi ainda pouco estudada, tendo-se verificado que a sua capacidade para remover este composto não é efetivamente muito alta quando se encontram na sua forma virgem (sem tratamento). No entanto, a modificação de adsorventes biológicos através de diferentes tipos de tratamento químico tem-se demonstrado uma alternativa viável e eficaz. Deste modo, surge o intuito da aplicação de algas revestidas de ferro, de modo verificar se este tipo de revestimento é acompanhado por melhorias no que diz respeito à capacidade de remoção de arsénio.

1.2. OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO

Existem diversos tratamentos para a remoção de arsénio que são utilizados atualmente. O objetivo deste trabalho é a avaliação da aplicabilidade de algas revestidas de ferro, reportando a cinética e o equilíbrio do processo de adsorção na remoção de arsénio de águas contaminadas. Pretende-se propor um processo alternativo com baixos custos de implementação, operação e manutenção e elevadas eficiências de remoção.

1.3. ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos. No primeiro capítulo introduz-se o tema, apresentando as fontes naturais e antropogénicas do arsénio, bem como a sua química em fase aquosa, os seus impactes a nível da saúde humana e as tecnologias de remoção da fase aquosa. Apresenta-se ainda a alga utilizada nos ensaios experimentais realizados. O segundo capítulo é referente aos materiais e métodos, onde se apresenta os procedimentos realizados no decorrer do trabalho experimental. No capítulo três são apresentados e discutidos os resultados obtidos, apresentando-se as conclusões do trabalho no capítulo quatro. O capítulo cinco apresenta sugestões a considerar na realização de trabalhos

futuros na área. Finalmente apresentam-se referências aos documentos utilizados e informações complementares que auxiliaram na realização do trabalho.

1.4. ARSÊNIO

1.4.1. FONTES E DISTRIBUIÇÃO

O arsênio (As) encontra-se amplamente distribuído na natureza, sendo proveniente de fontes naturais geralmente associadas a processos geológicos, tais como a meteorização das rochas e emissões vulcânicas. As fontes naturais mais comuns de As são as rochas vulcânicas, especialmente os seus produtos de erosão e cinzas, rochas sedimentares marinhas, depósitos minerais hidrotermais e águas geotermiais associadas. É de referir também a sua presença em combustíveis fósseis, incluindo carvão e petróleo. O As pode ser encontrado na forma natural como mineral de cobalto, sendo que geralmente se encontra na superfície das rochas combinado com o enxofre ou com metais como manganês, ferro, prata e estanho (Litter et al. 2008).

Este elemento também pode surgir de atividades antropogénicas como a atividade mineira e a fundição de metais. Verifica-se que a queima de combustíveis fósseis, bem como o uso de pesticidas, inseticidas e herbicidas na agricultura e a utilização de ração constituída por compostos de arsênio para alimentação do gado têm provocado um aumento dos problemas ambientais relacionados com este metaloide (Ungureanu et al. 2015).

Este elemento está presente em águas naturais, tais como águas de superfície (rios, lagos e lagoas), águas subterrâneas (essencialmente aquíferos) e águas da chuva. De entre estes três tipos de águas, verifica-se que as concentrações mais elevadas de arsênio são encontradas em águas subterrâneas, devido não só à existência de fortes interações entre a água e as rochas, como também à elevada tendência de mobilização e acumulação de arsênio nos aquíferos, dadas as condições físicas e geoquímicas presentes nestes locais (Smedley and Kinniburgh 2002).

As concentrações de arsênio em águas subterrâneas têm sido reportadas com valores entre os 0,5 µg/L e os 5 mg/L, sendo que vários aquíferos em todo o mundo possuem concentrações acima dos 50 µg/L. Estas elevadas concentrações de arsênio têm acarretado problemas em várias locais do mundo, tais como o Bangladesh, China, Vietname, Argentina e Chile (Ungureanu et al. 2015).

No que diz respeito às águas de superfície, registam-se níveis de arsênio entre 0,1 e 2,0 µg/L em rios, sendo que em lagos as concentrações de arsênio são aproximadamente iguais ou menores (Smedley and Kinniburgh 2002), registando-se valores geralmente menores que 1 µg/L ou entre 1 e 2 µg/L (Ungureanu et al. 2015).

Em águas da chuva, as concentrações de arsénio possuem valores menores que $0,03 \mu\text{g/L}$ em zonas rurais, sendo que em áreas afetadas por emissões vulcânicas e queima de carvão podem possuir níveis mais elevados deste elemento, tendo já sido reportadas concentrações de arsénio até $16 \mu\text{g/L}$ (Smedley and Kinniburgh 2002).

Um estudo relativo à distribuição espacial de arsénio no solo e na água subterrânea em Portugal apresenta-se na Figura 1. Verificam-se maiores níveis de arsénio nos solos da zona entre Castelo Branco e o norte de Portugal, os quais estão relacionados com a presença de atividade mineira e, especialmente, com a presença de antigos locais de exploração. Estes locais contêm escombrelas, as quais constituem o principal foco de arsénio no solo (Cama et al. 2008).

Nas águas subterrâneas verificam-se níveis de As até $850 \mu\text{g/L}$, sendo que este valor mais alto se registou no local da mina de ouro de Freixeda, em Bragança. Os outros locais com concentrações elevadas de arsénio correspondem também a explorações mineiras de ouro, estanho e tungsténio. Verifica-se que a maioria dos locais analisados possui concentrações de arsénio abaixo de $10 \mu\text{g/L}$ (Cama et al. 2008).

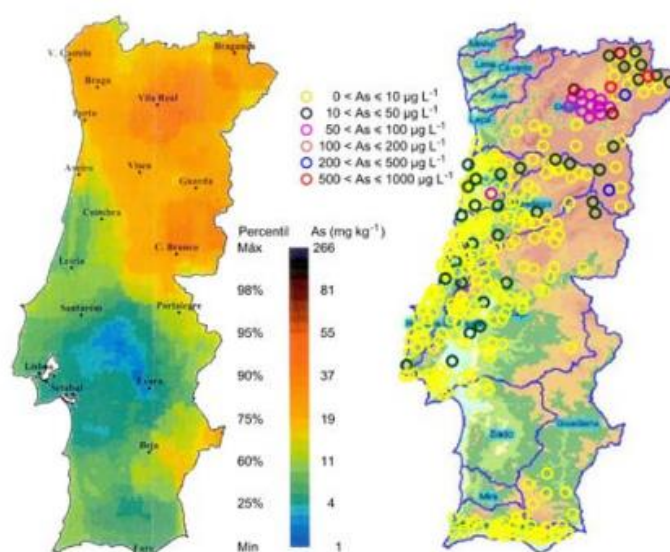


Figura 1 – Distribuição espacial do arsénio em Portugal: à esquerda no solo e, à direita, nas águas subterrâneas (Cama et al. 2008).

No início do século XX, a atividade mineira em Portugal tomava especial importância no contexto económico português, tendo um desenvolvimento ativo até ao início dos anos 70. A partir desta altura, a produção de metal começou a decair e a maior parte dos locais de exploração mineira foram fechados ou abandonados. Estes locais encontravam-se frequentemente perto de áreas rurais nas quais podia eventualmente ocorrer contaminação das águas (Antunes and Albuquerque 2013).

Os níveis elevados de arsénio nas águas de superfície estão geralmente associados a mineralizações de sulfuretos, sendo que a contaminação deste elemento devido a atividades mineiras tende a estar em espaços confinados, podendo registrar-se concentrações milhares de vezes superiores às aquelas em que é encontrado no ambiente (Antunes and Albuquerque 2013).

Os níveis de arsénio no ambiente são variáveis, já que este elemento pode unir-se a partículas e mudar de estado de oxidação ao reagir com o oxigénio ou outras moléculas do ar, da água ou do solo, ou até mesmo por ação dos microrganismos (Litter et al. 2008).

1.4.2. QUÍMICA EM FASE AQUOSA

O arsénio é um metalóide e possui quatro estados de oxidação: As(V), As(III), As(0) e As(-III), sendo os dois primeiros os mais predominantes no ambiente. Pode estar presente em forma inorgânica ou orgânica, sendo esta última apenas relevante em contextos de poluição industrial (Ungureanu et al. 2015).

Os estados de oxidação do arsénio são dependentes das condições redox e do pH, tal como se verifica na Figura 2. O arsénio pentavalente As(V) é a espécie que está presente em maior quantidade no ambiente, enquanto que o arsénio trivalente As(III) é a forma inorgânica de maior mobilidade, sendo cerca de 10 vezes mais tóxica que o As(V) (Ungureanu et al. 2015).

O As(V) pode ser encontrado na forma de ácido arsénico (H_3AsO_4) ou como os seus produtos de dissociação H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} e AsO_4^{3-} . O As(III) encontra-se como ácido arsenioso (H_3AsO_3) e respetivas variantes H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} e AsO_3^{3-} (Litter and Morgada 2009).

Tal como é possível visualizar na Figura 2 que, em condições oxidativas, a espécie As(V) predomina sobre o As(III). Para este tipo de ambiente e a pH inferior a 2, a espécie predominante é H_3AsO_4 ; a pH entre 2 e 7 o arsénio encontra-se fundamentalmente como H_2AsO_4^- e, na gama de pH de 7 a 11, a espécie predominante é HAsO_4^{2-} . O AsO_4^{3-} surge apenas em ambientes altamente alcalinos (Litter and Morgada 2009).

Em condições redutoras predominará o As(III), sendo que a pH baixo e em condições suaves de redução se encontrará como H_3AsO_3 . À medida que o pH sobe acima de 9, esta espécie converte-se em H_2AsO_3^- e, acima de 12 transforma-se em HAsO_3^{2-} . Apenas a pH superior a 13,5 se encontra a espécie AsO_3^{3-} (Litter and Morgada 2009).

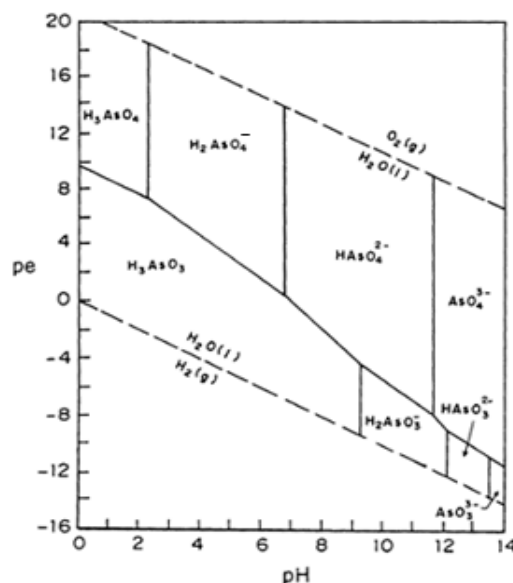


Figura 2 – Diagrama de especiação do As(III) e As(V) em função do pH e do potencial redox (Kumaresan and Riyazuddin 2001).

Embora o As(V) predomine geralmente sobre o As(III), este último pode ser consideravelmente significativo pois resulta da redução biológica da espécie pentavalente, podendo ainda prevalecer em águas subterrâneas, dependendo das condições redox e da atividade biológica, bem como da entrada de arsênio no sistema (Litter and Morgada 2009).

1.4.3. IMPACTES NA SAÚDE HUMANA

Estimativas da Organização Mundial de Saúde (OMS) revelam que mais de 200 milhões de pessoas por todo o mundo estão expostas ao arsênio na água em quantidades superiores ao valor-guia de 10 µg/L estabelecido por esta organização (Naujokas et al. 2013). A Figura 3 apresenta os diferentes valores máximos da concentração (MCL – *Maximum Contaminant Level*) de arsênio na água para consumo estabelecidos por alguns países. Verifica-se que a maior parte dos países europeus, bem como alguns países americanos e asiáticos adotou 10 µg/L como valor máximo de arsênio em águas para consumo. No entanto, alguns países ainda possuem 50 µg/L como MCL para o arsênio, tais como a Argentina, a Arábia Saudita e a Malásia. A Austrália é dos países com MCL de arsênio mais baixo, fixando-o em 7 µg/L. Em Portugal, o valor máximo admissível (VMA) de arsênio na água destinada a consumo é 10 µg/L (Decreto-Lei nº 306/2007).

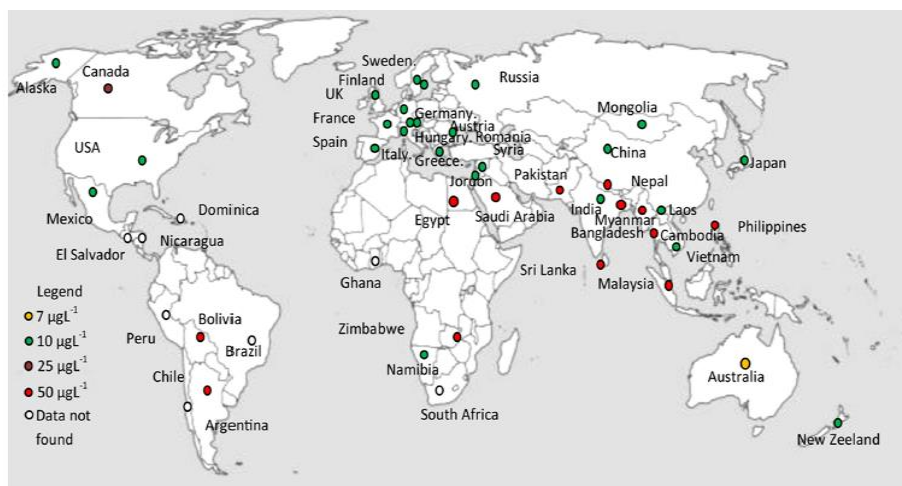


Figura 3 – MCL relativos ao arsênio estabelecidos por diferentes países (Mondal et al. 2013).

O consumo de água contaminada com arsênio continua uma preocupação em vários países, como por exemplo o Bangladesh, onde se têm verificado problemas causados por contaminação de águas em grande escala. A contaminação de águas por arsênio é de difícil detecção, pois este elemento em água não apresenta cor, odor ou sabor (Naujokas et al. 2013).

A exposição crônica a águas contaminadas com arsênio leva à formação de lesões na pele, como hiperpigmentação, e danos no sistema respiratório, tais como tosse e bronquite. Os sistemas cardiovascular, gastrointestinal e urinário também são afetados por este tipo de contaminação (Kapaj et al. 2006). Em casos mais graves, pode desenvolver-se arsenicosis (Figura 4) que pode originar cancro (Ungureanu et al. 2015).



Figura 4 – Arsenicosis, doença resultante da exposição prolongada a águas contaminadas com elevadas quantidades de arsênio (Rodríguez-Lado et al. 2013).

Os casos de exposição aguda ao arsênio são mais raros, sendo que os sintomas estão relacionados com ardor e secura da boca e garganta, disfasia, dores abdominais, vômitos e diarreia (Choong et al. 2007).

1.4.4. TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO DA FASE AQUOSA

Tendo em consideração os limites legais e os impactes no ambiente e na saúde humana, a remoção de arsénio das águas, tanto residuais como para consumo, toma um carácter obrigatório.

A coagulação/floculação é tecnologia mais utilizada no tratamento de águas, facilitando também a remoção deste metaloide da água, com gastos económicos relativamente baixos. Este fator, aliado à simplicidade da técnica, é de extrema importância quando se considera a aplicação de tecnologias de remoção de arsénio em países em desenvolvimento e zonas rurais (Ungureanu et al. 2015).

Hoje em dia são utilizadas variadas tecnologias que permitem a remoção de arsénio da água além do processo de coagulação/floculação, tais como permuta iónica, separação por membranas e adsorção.

O processo de coagulação/floculação é das tecnologias mais utilizadas no tratamento de água para consumo humano e, apesar de não ter sido desenvolvido especialmente para a remoção de arsénio, possui elevada capacidade de remoção deste metaloide (Ungureanu et al. 2015).

Durante o processo, coagulantes carregados positivamente reduzem a carga negativa dos coloides, fazendo com que estes se agreguem, resultando na formação de partículas de maiores dimensões. O arsénio solúvel precipita nos flocos formados e pode então ser removido da água por filtração. Verifica-se que a remoção de As(V) é independente da concentração de coagulante usado, mas o mesmo não se verifica com o As(III), a qual varia também com o pH da solução (Mondal et al. 2013).

Para a remoção de arsénio têm sido amplamente utilizados coagulantes tradicionais de ferro e alumínio. Os coagulantes à base de ferro possuem maior capacidade de remoção de arsénio por serem estáveis numa gama de pH mais alargada e também por apresentarem uma maior afinidade com o metaloide (Mondal et al. 2013).

A desvantagem mais significativa do processo de coagulação/floculação está relacionada com a produção de elevadas quantidades de lamas, as quais têm de ser sujeitas a tratamento de modo a não constituírem um fator de poluição secundária do processo (Mondal et al. 2013).

Na remoção de arsénio através do processo de permuta iónica são utilizadas resinas, nas quais existem aniões cloreto (Cl^-) que são substituídos por espécies de arsénio presentes na água. Num ambiente a pH neutro, o arsénio pentavalente está na sua forma aniónica e pode ser fixado eletrostaticamente na superfície das resinas. No entanto, o mesmo não se verifica com o arsénio trivalente, o qual se encontra na sua forma neutra, como se verifica na Figura 2. Deste modo, é necessário uma etapa de pré-oxidação para que o As(III) em solução possa ser removido (Ungureanu et al. 2015).

A vantagem dos processos de permuta iônica com resinas reside no facto de estes materiais serem pouco sensíveis a variações de pH (Ungureanu et al. 2015). As desvantagens deste processo estão relacionadas com a influência da presença de outros iões nas águas, tais como nitratos e sulfatos, os quais competem com a fixação do arsénio na superfície das resinas, dificultando a sua remoção (Choong et al. 2007). Além disto, os efluentes produzidos neste método contêm quantidades consideráveis de Cl⁻ e carecem de tratamento adicional antes de serem descarregados. É de referir também que durante a regeneração das resinas são produzidos efluentes que podem resultar numa descarga de As para o ambiente (Mondal et al. 2013).

A separação por membranas é um método viável para a remoção da água de uma gama alargada de contaminantes. As filtrações por membranas cuja força motriz é a pressão podem ser divididas em duas categorias: membranas de elevada pressão, como osmose inversa (OI) e nanofiltração (NF), e membranas de baixa pressão, tais como ultrafiltração (UF) e microfiltração (MF) (Shih 2005).

A OI é a tecnologia mais antiga e foi considerada como a melhor para ser aplicada na remoção de arsénio em sistemas de tratamento de águas de pequenas dimensões. A NF é eficiente na remoção de compostos de arsénio dissolvidos por utilizar membranas de poros de diminutos tamanhos, sendo capaz de remover As(III) e As(V). A MF e a UF são técnicas eficazes na remoção de arsénio particulado, no entanto, no que diz respeito à remoção do arsénio dissolvido na água, estas técnicas não são viáveis por possuírem poros de grandes dimensões (Shih 2005).

Em geral, os processos de filtração por membranas para remoção de arsénio dissolvido na água têm como principais desvantagens os elevados custos de instalação, o elevado consumo energético (devido à utilização de elevadas pressões) e a produção de elevada quantidade de água rejeitada (Ungureanu et al. 2015).

A adsorção é um processo através do qual se recorre à utilização de sólidos para remover substâncias em fase gasosa ou líquida, sendo realizável na maior parte dos sistemas naturais, sejam eles físicos, biológicos ou químicos. Este processo envolve a separação de uma substância de um fluido, acompanhada pela sua acumulação na superfície de um sólido, sendo as forças de Van der Waals e as forças eletrostáticas entre as moléculas de adsorvato e os átomos que compõem a superfície do adsorvente as principais intervenientes no processo de adsorção. Deste modo, características como a área superficial e a polaridade do adsorvente são propriedades importantes (Choong et al. 2007).

O processo de adsorção é realizado há mais de um século e continua atualmente a ser considerado uma técnica de simples operação, eficiente na purificação de água, com uma boa relação custo-eficácia e de baixa produção de lamas. Os adsorventes mais utilizados em larga escala no tratamento de águas e

efluentes incluem carvão ativado comercial e alumina ativada. No entanto, o processo de adsorção de arsênio com carvão ativado ainda não se encontra otimizado, sendo que se verifica que este material na sua forma virgem não demonstra elevada capacidade de remoção de arsênio, tal como se pode visualizar na Tabela 1, onde se regista uma capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) de 0,038 mg/g. No que diz respeito à alumina ativada, a sua aplicação acarreta desvantagens como os elevados custos de produção e a geração de resíduos sólidos e líquidos que carecem de tratamento (Ungureanu et al. 2015). Além disto, a Q_{max} obtida com este material também não é significativamente alta, possuindo o valor de 0,18 mg/g (Tabela 1).

Diversos materiais têm sido utilizados na sua forma natural, sem serem sujeitos a pré-tratamentos, ou então modificados química e fisicamente, de modo a diminuir a lixiviação e a melhorar a sua durabilidade e capacidade de adsorção. O objetivo de todos estes estudos é alcançar uma alternativa de baixo custo e elevada eficiência que possa ser aplicada no tratamento de águas e efluentes, substituindo os adsorventes tradicionais, tendo particular interesse para ser aplicada em países em desenvolvimento (Ungureanu et al. 2015).

Um método que tem adquirido relevante importância é a biossorção, na qual se utiliza biomassa, viva ou não, bem como produtos celulares, na remoção de metais ou metalóides. Têm sido utilizados biossorventes como biomassa de plantas (acácias e sorgo), bactérias, fungos, fermentos e algas para remover As(III) e As(V) de soluções aquosas (Aryal et al. 2010).

A utilização de algas no seu estado natural é uma alternativa interessante em Portugal devido à sua abundância na costa portuguesa. No entanto, verifica-se que a sua aplicação no estado virgem em processos de adsorção de arsênio não tem revelado remoções significativas deste metalóide. Estudos realizados demonstram que a capacidade de remoção de As no processo de adsorção realizado com *Ulva rigida* e *Cladophora sericea* (algas verdes) nos seus estados naturais revelou-se praticamente nula na remoção de As(III) (Filote 2015), enquanto que com a utilização de *Ascophyllum nodosum* (alga castanha) virgem se obteve uma Q_{max} de aproximadamente 200 µg/g, indicando o limitado potencial desta alga na remoção de As (Ferreira 2015). Comparando estes resultados com os apresentados na Tabela 1, verifica-se que são significativamente mais baixos dos que os obtidos para as algas *Maugeotia genuflexa* e *Lessonia nigrescens*. No entanto, nestes estudos foram utilizadas concentrações iniciais de arsênio elevadas, as quais não refletem o que se verifica no ambiente natural.

Estudos recentes têm modificado a biomassa e outros materiais, revestindo-os com ferro para melhorar a sua capacidade para remover arsênio. O ferro possui afinidade para com as espécies de arsênio e, por isso, este metal possui elevada eficiência na remoção do metalóide (Aryal et al. 2010).

Como se verifica na Tabela 1, as capacidades de adsorção máxima de materiais como o carvão ativado e a alumina ativada aumentam quando são revestidos com ferro. Além disto, com a utilização de resíduos de fermentação de chá pré-tratado com FeCl_3 foi possível obter remoções que rondam os 100% para o As(III) e de cerca de 77% para o As(V) (Murugesan et al. 2006) e a utilização de biomassa de *Aspergillus niger* revestida com óxidos de ferro permitiu remover cerca de 95% de As(V) e aproximadamente 75% de As(III) (Pokhrel and Viraraghavan 2006).

Tabela 1 – Capacidades máximas de adsorção para diferentes adsorventes registadas na literatura [adaptado de Ungureanu et al (2015)].

Adsorvente	Gama de concentrações iniciais (mg/L)	Estado de oxidação do As	pH	Q_{max} (mg/g)	T (°C)
Carvão ativado	0,10-30	As(V)	4,7	0,038	25
Carvão ativado com ferro (0,05M)	0,10-30	As(V)	4,7	2,96	25
Alumina ativada	0-1	As(III)	7,6	0,18	-
Alumina ativada com óxidos de ferro	1,4	As(III)	12	0,73	25
Quitosana	0,025-2	As(V)	5,6-6,2	0,730	20
Grânulos de quitosana-ferro	1-10	As(III)	7	2,32	25
	1-10	As(V)	7	2,24	25
Escamas de bacalhau	0-0,3	As(III)	4	0,027	-
	0-0,2	As(V)	4	0,025	
Alga verde (<i>Maugeotia genulflexa</i>)	10-400	As(III)	6	57,5	20
Alga <i>Lessonia nigrescens</i>	50-600	As(V)	2,5	45,2	20
Biomassa de <i>S. Xylosus</i> tratada com Fe(III)	10-300	As(III)	7	54,35	-
	10-300	As(V)	3	61,34	

1.5. *SARGASSUM MUTICUM*

As algas são uma fonte renovável e estão disponíveis tanto no mar como em água doce em vários locais do planeta, sendo reutilizáveis e capazes de adsorver metais. As macroalgas marinhas podem ser divididas em três classes: castanhas (*Phaeophyta*), vermelhas (*Rhodophyta*) e verdes (*Chlorophyta*). Biomassa constituída por estes três tipos de algas, tanto virgens como modificadas, tem sido utilizada como adsorvente de contaminantes catiónicos, sendo que as algas castanhas têm revelado maior eficiência de remoção (He and Chen 2014). Tendo isto em consideração, neste estudo foi utilizada a *Sargassum muticum*, apresentada na Figura 5.



Figura 5 – Alga castanha *Sargassum muticum* (Guiry 2002).

A *Sargassum muticum* é uma macroalga marinha castanha, originária do noroeste do Pacífico, principalmente das zonas costeiras do Japão, China, Rússia e Coreia. A primeira presença desta alga fora da sua zona nativa foi observada em 1944, no Canadá, sendo que na Europa, a primeira vez que foi registada, data do ano de 1973. Atualmente, a *Sargassum muticum* pode ser encontrada em variadas zonas da costa do Atlântico, desde Portugal até à Noruega (Josefsson and Jansson 2011).

Esta alga encontra-se preferencialmente em habitats marinhos de fundos duros, no entanto também sobrevive em substratos de fundos macios, sendo que, apesar de tolerar correntes, a exposição direta às ondas é prejudicial para o seu estabelecimento. A *S. muticum* é predominantemente encontrada em águas pouco profundas, nas zonas entre marés, suportando uma vasta gama de temperaturas, sendo que a sua taxa de crescimento aumenta com temperaturas entre os 3 e os 30 °C (Davison 2009).

A utilização de algas como adsorvente é uma alternativa interessante no tratamento de águas pois permitiria a obtenção de uma boa relação custo-benefício. Além disto, tendo em consideração que as algas mortas se acumulam periodicamente nas praias, a sua utilização em processos de adsorção contribuiria para a diminuição desta acumulação, constituindo uma alternativa de gestão destes materiais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. LAVAGEM E REVESTIMENTO DAS ALGAS

Na realização deste trabalho foi utilizada a alga *Sargassum muticum*, a qual foi previamente colhida na costa norte de Portugal, perto de Viana do Castelo. A alga foi utilizada na forma triturada, com partículas de dimensões entre 0,5 mm e 1,2 cm. A alga foi lavada, numa primeira instância, com água da torneira. Seguidamente, lavou-se a alga com água destilada até que a condutividade da água de lavagem baixasse dos 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$. As lavagens foram realizadas num gobelé de plástico e com agitação realizada por agitador mecânico a uma velocidade de cerca de 200 rpm, recorrendo-se a uma dosagem de 40 gramas de alga por cada litro de água. As algas lavadas foram secas na estufa, a 60 ° C. Na Figura 6 é possível visualizar o procedimento de lavagem, bem como o aspeto das algas antes e após este processo.

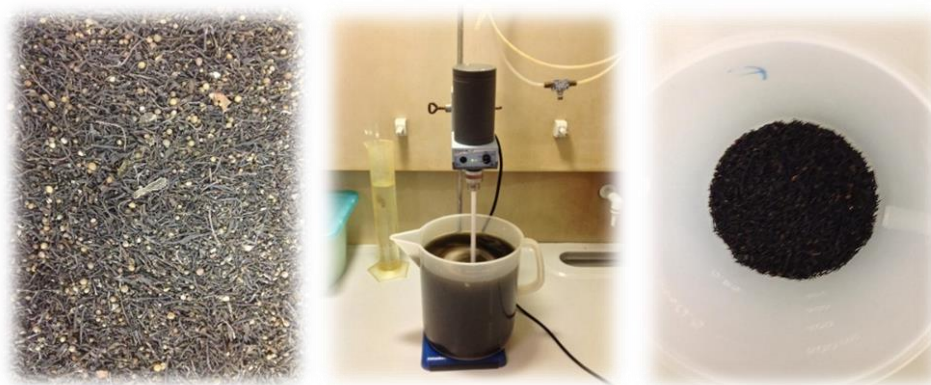


Figura 6 – À esquerda, aspeto da alga virgem; ao centro, lavagem da alga virgem; à direita, aspeto da alga lavada após secagem.

Após a lavagem e secagem das algas, estas foram revestidas com ferro segundo duas formas diferentes: recorrendo a uma solução aquosa de cloreto de Fe(III) (revestimento 1) e a uma solução aquosa de sulfato de Fe(II) (revestimento 2).

2.1.1. REVESTIMENTO 1

O procedimento seguido baseia-se no processo apresentado por Kumar et al. (2008), utilizado para revestir com ferro materiais fibrosos, tais como poliéster e celulose, também para efeitos de remoção de arsénio.

Preparou-se uma solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com uma concentração de 0,1 mol/L, tendo sido acidificada com HCl (37% p.a., Merck), para auxiliar na dissolução e estabilização da solução. As algas (10 g/L) foram então colocadas em agitação (200 rpm) juntamente com esta solução num gobelé de plástico.

Mediu-se o pH da solução com um medidor de pH HI 83141 HANNA e adicionou-se NaOH 10 mol/L até o pH subir para 5, conduzindo à precipitação dos hidróxidos de ferro e à sua deposição na superfície das algas. Em seguida desligou-se a agitação e deixou-se repousar até que o sobrenadante se apresentasse límpido. Após o repouso realizou-se a separação da alga da solução de ferro e do precipitado com o auxílio de uma rede. Realizaram-se vários ciclos de lavagem com água destilada com a duração de 15 minutos cada, numa razão de 40 g/L, até a água de lavagem se ter apresentado límpida. A alga revestida foi seca a 60 ° C.

2.1.2. REVESTIMENTO 2

A alga previamente lavada foi revestida com ferro utilizando outro procedimento, neste caso com uma solução aquosa de sulfato de Fe(II). O processo de revestimento aqui apresentado foi baseado nos artigos de Chang et al. (2010) e Veličković et al. (2012).

Para este revestimento foi então preparada uma solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de concentração 0,1 mol/L com água destilada. Subiu-se o pH para $5 \pm 0,5$ e, de seguida, transferiu-se a solução para um recipiente de plástico com algas numa proporção de 10 g/L. A solução foi posta em agitação durante 24h sem *headspace*, de modo a minimizar o contacto com o oxigénio e evitar a oxidação do Fe(II) a Fe(III).

Após este tempo de agitação separou-se a alga da solução com um tecido filtrante e lavou-se com água destilada. As algas foram colocadas na estufa a 60 °C até se apresentarem totalmente secas. As algas secas foram postas em agitação durante 5 horas com uma solução de NaOH (pH 8) numa dosagem de 10 g/L. Após a agitação voltou-se a separar as algas da solução, as quais foram lavadas com água destilada até que o pH da água de lavagem igualasse o pH da água destilada (aproximadamente 6). Secou-se a alga a 60 °C.

A Figura 7 apresenta o aspeto da alga revestida com ambas as soluções de ferro, não se denotando, no entanto, diferenças visuais significativas.

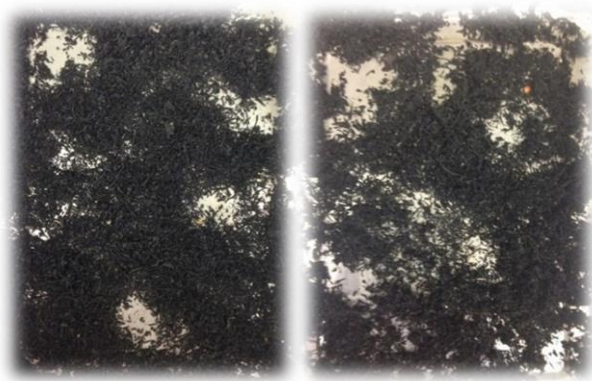


Figura 7 – À esquerda, algas revestidas com o revestimento 1; à direita, algas revestidas com o revestimento 2.

2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

2.2.1. ANÁLISE QUÍMICA DE FERRO

De modo a verificar a quantidade de ferro que efetivamente ficou retida na superfície das algas, estas foram submetidas a digestão ácida e o líquido resultante foi analisado em termos de ferro total. Foram analisadas as algas nas formas virgem (lavada) e nas formas revestidas com ferro (revestimentos 1 e 2). Foram ainda realizados brancos.

A 0,5 g de alga foi adicionado 12 mL de HCl, 5 mL de água destilada e 4 mL de HNO₃ (65% p.a., Merck). Este processo de digestão foi realizado em triplicado para cada ensaio, durante 2 horas a 150 °C, tendo sido adaptado de Ungureanu et al. (2015a). A Figura 8 apresenta o equipamento utilizado na digestão ácida, modelo *DK6 Heating Digester Velp Scientifica*.

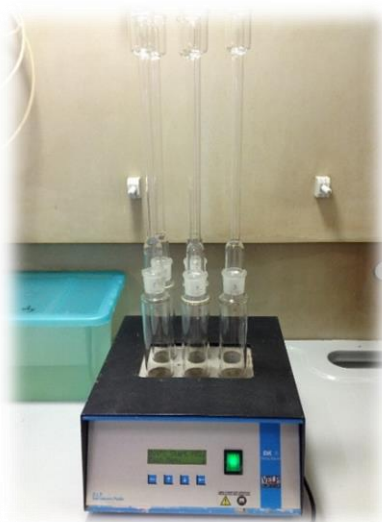


Figura 8 – Equipamento utilizado na digestão ácida das amostras de alga.

Após a digestão as amostras foram filtradas a vácuo numa bomba *Welch-ILMVAC Applied Vacuum Technology* com membranas de acetato de celulose (45 µm) *Specanalítica*. Posteriormente, o digerido foi analisado por espectrometria de absorção atômica de chama para determinação da quantidade de ferro existente em cada forma de alga.

2.2.2. PONTO DE CARGA NULA

O ponto de carga nula (PZC – *Point of Zero Charge*) representa o valor de pH ao qual a superfície de determinado adsorvente apresenta carga elétrica global nula, permitindo perceber as interações com os diferentes metais em solução. Neste trabalho, o PZC foi determinado com base no método de titulação mássica a força iónica constante, proposto por Noh and Schwarz (1989).

De modo a estimar o valor deste parâmetro preparou-se uma solução de NaCl 0,01 mol/L e pôs-se em contacto com alga revestida com ferro em diferentes dosagens (1, 2,5, 5, 10 e 20 g/L) e em duplicado. Foram ainda realizados dois brancos. As suspensões foram colocadas em agitação orbital numa câmara termostática, durante 24 horas a 20 °C. Após este tempo de agitação, mediu-se o pH de cada uma das amostras e traçou-se o gráfico da variação do pH em função da dosagem de alga. O PZC corresponde ao valor limite de pH quando a dosagem tende para infinito.

2.2.3. ESPETROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

De modo a avaliar quais são os grupos funcionais presentes na alga responsáveis pelo processo de adsorção foi realizada uma análise FTIR (*Fourier Transformed Infrared Spectroscopy* – Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier). Foram realizadas análises à alga em diferentes estados: virgem, revestida com ferro, saturada com As(III) e saturada com As(V). Todas as análises foram realizadas com alga seca e previamente moída, utilizando-se um equipamento de FTIR *Shimadzu IRAffinity-1*, apresentado na Figura 9, onde também é possível visualizar o suporte de amostras sólidas *PIKE Easidiff*, *PIKE Technologies*.

As análises de FTIR foram realizadas em duplicado e em números de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} , com 50 *scans* e uma resolução de 8,0 cm^{-1} .



Figura 9 – À esquerda, equipamento de FTIR; à direita, suporte de amostras sólidas para análise.

2.3. ESTUDOS DE ADSORÇÃO

2.3.1. SOLUÇÕES DE ARSÊNIO

Os estudos de adsorção foram realizados utilizando soluções sintéticas de As(III) e As(V). A preparação destas soluções envolveu a diluição de padrões existentes no laboratório: padrão comercial de As(III) (SCP Science) de concentração 1003 ± 3 mg/L, em 4% de HNO₃ e padrão de As(V) (HAsNa₂O₄.7H₂O em 2% de HCl, Sigma-Aldrich) de concentração 994 ± 10 mg/L.

2.3.2. MÉTODOS ANALÍTICOS

Durante a realização do trabalho foram utilizados quatro métodos analíticos: espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS – *Flame Atomic Absorption Spectrometry*), espectrometria de absorção atômica com câmara de grafite (GFAAS – *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*), voltametria de redissolução catódica de onda quadrada (CSV-SW – *Cathodic Stripping Voltammetry-Square Wave*) e o método espectrométrico com a 1,10-fenantrolina.

A espectrometria de absorção atômica é um método analítico utilizado na determinação de elementos com base na absorção da radiação eletromagnética pelos átomos livres, na zona do ultravioleta e do visível. Os átomos absorvem energia e transitam para níveis mais energéticos, sendo que cada átomo possui um padrão específico de comprimentos de onda nos quais absorve energia. A concentração do elemento em análise é então calculada com base na Lei de Beer-Lambert, sendo a absorvância lida diretamente proporcional à concentração presente na amostra (García and Báez 2012).

Na FAAS a ionização dos átomos é realizada através de uma chama. A fonte de energia utilizada é normalmente uma lâmpada de cátodo oco correspondente ao elemento que se pretende analisar, a qual emite luz num comprimento de onda específico. Os átomos, ao serem ionizados na chama, absorvem a energia proveniente da lâmpada, a qual estabelece uma ligação proporcional à concentração do elemento na amostra (García and Báez 2012).

Este método foi utilizado na análise de arsênio total e ferro total, tendo-se utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica de chama, modelo GBC 932 Plus, apresentado na Figura 10. Na análise de cada um dos elementos foram traçadas curvas de calibração (exemplos nos Anexos A e B). As condições instrumentais e analíticas encontram-se apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Condições experimentais e analíticas do espectrofotômetro de absorção atômica de chama.

	Arsênio Total	Ferro Total
Comprimento de onda (nm)	197,3	248,3
Tipo de chama	N ₂ O - Acetileno	Ar - Acetileno
Corrente da lâmpada (mA)	5,0	5,0
Gama de análise (mg/L)	5 - 50	0,5 - 6
Número de leituras	3	3
Período de leitura (s)	3	3
Método de calibração	Método dos mínimos quadrados	Método dos mínimos quadrados
Limite de detecção (mg/L)	2	0,1
Limite de quantificação (mg/L)	7	0,2

A GFAAS foi utilizada para analisar arsênio total em concentrações mais baixas (inferiores a 7 mg/L). Utilizou-se um espectrofotômetro de absorção atômica com câmara de grafite, modelo *SensAA Dual* (Figura 10). O princípio de funcionamento da GFAAS é idêntico ao da FAAS, embora a ionização seja eletrotérmica e no interior de tubos de grafite. A análise consiste numa sequência de fases, nomeadamente evaporação do solvente, seguida de calcinação, de modo a remover a maior parte da matriz da amostra, atomização da amostra, de modo a criar uma nuvem de átomos livres e, finalmente, uma etapa de limpeza. Tal como na FAAS, estes átomos absorvem energia proveniente da lâmpada de cátodo oco e transitam para níveis mais energéticos, sendo a concentração do elemento relacionável com a absorvância lida pelo equipamento (García and Báez 2012).

A Tabela 3 apresenta as condições instrumentais e analíticas utilizadas na determinação de As com recurso a GFAAS, previamente otimizadas no laboratório. Indica-se que todas as diluições foram realizadas com água ultrapura, e a matriz (amostras e padrões) era constituída por 3 mL de H₂O₂ (30% p.a., *Merck*) e 150 µL de HNO₃ (65% p.a., *Merck*) por cada 100 mL de amostra.

Apresenta-se ainda no Anexo C um exemplo de uma reta de calibração.

Tabela 3 – Condições experimentais e analíticas do espectrofotômetro de absorção atômica com câmara de grafite.

Comprimento de onda (nm)	197,3
Corrente da lâmpada (mA)	8,0
Gama de análise (µg/L)	3,3 - 50
Número de leituras	2
Método de calibração	Método dos mínimos quadrados
Limite de detecção (µg/L)	5
Limite de quantificação (µg/L)	10

Programa			
Etapa	T _{final} (°C)	Período de rampa (s)	Período de patamar (s)
1		Injeção da amostra	
2	90	10	15
3	120	15	10
4	800	5	5
5	800	0	1
6	2400	0,8	1,2
7	2500	1	2



Figura 10 – À esquerda, espectrofotômetro de absorção atômica de chama e, à direita, câmara de grafite.

A CSV-SW foi utilizada para determinação do As(III) e, com isso, para a especiação do arsênio. Com este método é possível a determinação seletiva de As(III), atendendo ao seu comportamento eletroquímico distinto do As(V), que é eletroquimicamente inativo. O As(III) pode ser reduzido a As⁰, sendo então possível determinar As(III) seletivamente na presença de As(V).

O procedimento seguido foi apresentado por Ferreira (2009), mas algumas condições experimentais, tais como a concentração de Cu(II), a concentração de HCl utilizado como eletrólito médio e o tempo de deposição foram previamente otimizadas no laboratório. As condições instrumentais e analíticas utilizadas na análise do As(III) encontram-se apresentadas na Tabela 4.

O equipamento utilizado possui três elétrodos distintos: um elétrodo de trabalho, neste caso um elétrodo gotejante de mercúrio; um elétrodo de referência de Ag/AgCl KCl 3 mol/L, com um eletrólito externo de

KCl 0,3 mol/L; e um eletrodo auxiliar de grafite. No eletrodo de trabalho ocorre a deposição de As(III) como As^0 , seguido da redução deste para As^{3-} . No entanto, como o arsênio possui baixa solubilidade em mercúrio, o método utilizado requereu a presença de Cu(II), o qual auxiliou na formação de um composto intermetálico mais solúvel. É então este composto que sofre redução para As^{3-} (Carvalho et al. 2004).

A Figura 11 apresenta o equipamento utilizado nos ensaios de CSV-SW.

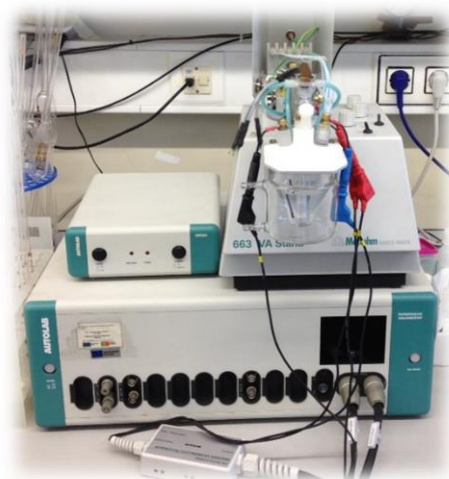


Figura 11 – Equipamento utilizado na voltametria de redissolução catódica, modelo 663 VA Stand.

Num balão de 20 mL introduziu-se uma determinada quantidade de amostra, 4 mL de HCl concentrado e 50 μL de solução de Cu(II) com concentração 10 g/L. Perfez-se o volume com água ultrapura e homogeneizou-se, transferindo-se para a célula voltamétrica. Realizou-se um período de 10 minutos de purga com azoto, seguida de uma fase de análise de 3 minutos de deposição, 8 segundos de equilíbrio e um varrimento entre -0,58 e -0,96 V. Foi utilizado o método da adição de padrão, procedendo-se seguidamente a adições de padrão de As(III) 5,0 mg/L e a nova análise voltamétrica. Em cada condição, foram obtidos pelo menos dois voltagramas, sendo que a intensidade da corrente (pico observado a -0,82 V) foi considerada como resposta.

No Anexo D apresenta-se um exemplo da determinação de As(III) numa amostra.

Tabela 4 – Condições instrumentais e analíticas utilizadas na voltametria de redissolução catódica.

Eletrólito e condições do meio para análise	Cu(II) (µg/L)	25
	HCl (mol/L)	2,0
Pré-tratamento	Período de purga (s)	600
	Potencial de condicionamento (V)	0
	Duração (s)	0
	Potencial de deposição (V)	-0,45
	Duração (s)	150
Análise	Tempo de equilíbrio (s)	8
	Frequência (Hz)	200
Potenciais	Potencial inicial (V)	-0,58
	Potencial final (V)	-0,96
	Potencial de etapa	0,002
	Amplitude (V)	0,040
	Potencial de <i>standby</i> (V)	0

A espectrometria com a 1,10-fenantrolina foi utilizada para determinar a quantidade de Fe(II) existente nas amostras e, com isso, aceder à especiação do ferro em solução. Foi necessário a preparação de uma solução-tampão de acetato de amónio com concentração de 400 g/L e de uma solução de 1,10-fenantrolina de concentração 5 g/L. O método encontra-se descrito na Norma Portuguesa NP 2202 (IPQ 1996).

As amostras foram colocadas no escuro durante 15 minutos para desenvolverem cor e foram seguidamente analisadas no espectrofotómetro de absorção ultravioleta-visível *GENESYS 10uv Scanning Thermo Scientific*, apresentado na Figura 12, num comprimento de onda de 510 nm (IPQ 1996).

No Anexo E apresenta-se um exemplo de uma reta de calibração previamente determinada.



Figura 12 – Espectrofotómetro de absorção UV-Vis utilizado na determinação do Fe(II).

2.3.3. TESTES PRELIMINARES DE ADSORÇÃO

De modo a escolher um dos revestimentos para ser utilizado nos restantes ensaios do trabalho, foram realizados testes preliminares de adsorção para verificar a eficiência de remoção de As de soluções aquosas. Para isso, algas (10 g/L) revestidas com ambos os revestimentos foram colocadas em agitação, durante 4 horas a 20 °C, com soluções de As(III) e As(V) de concentração 25 mg/L preparadas a partir dos respetivos padrões. Estes ensaios foram realizados em duplicado a dois valores de pH diferentes: 3 e 7.

Após este tempo de agitação, as amostras foram filtradas e analisadas por FAAS para determinação do arsénio total e ferro total. Tendo em atenção a eficiência de remoção de As e a lixiviação de Fe, foi escolhido um dos revestimentos para ser utilizado nos restantes ensaios.

2.3.4. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH

De modo a estudar de que forma o valor de pH influencia o processo de adsorção foram realizados ensaios a valores de pH entre 2 e 7. Este estudo da influência do pH foi realizado para o As(III) e para o As(V), utilizando a alga revestida com ferro (revestimento 1) como adsorvente.

Começou-se por preparar uma solução de arsénio de concentração 25 mg/L a partir da solução-mãe apresentada em 2.3.1.. O pH da solução foi acertado para o valor desejado (2, 3, 4, 5, 6 e 7), utilizando soluções diluídas de NaOH ou HNO₃. A 30 mL adicionou-se 0,3 g de alga revestida de ferro, resultando numa dosagem de 10 g/L, e colocou-se em agitação orbital em câmara termostática a 20 °C durante 4 horas, durante as quais se controlou o pH de modo a que se mantivesse em valores próximos dos iniciais ($\pm 0,5$).

Após o tempo de agitação, filtrou-se as amostras e acidificou-se com HNO₃ (65% p.a., Merck) para as conservar. De seguida, analisou-se a concentração de arsénio total e ferro total nas amostras e calculou-se a quantidade de As adsorvida por unidade de massa de adsorvente e a quantidade de Fe lixiviada. Os ensaios foram realizados em duplicado.

2.3.5. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Com base nos resultados obtidos a partir do estudo da influência de pH decidiu-se realizar os ensaios de cinética de adsorção a pH 7. Novamente, estes ensaios foram realizados para o As(III) e para o As(V), com agitação magnética a uma velocidade que evitasse a formação de vórtex. O pH foi periodicamente medido e ajustado quando necessário ($\pm 0,5$) com uma solução diluída de NaOH.

De modo a acompanhar a variação da concentração ao longo do tempo foram retiradas amostras de aproximadamente 5 mL após tempos de contacto de 0 min, 5 min, 15 min, 30 min, 45 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h e 5 h.

Para o As(V) foram realizados 4 ensaios em duplicado, sendo que os ensaios 1, 2 e 3 tiveram como objetivo o estudo da influência da concentração no processo de adsorção. Os ensaios 2 e 4 serviram para concluir sobre a influência da variação da dosagem de alga. Para o As(III) realizaram-se 2 ensaios em duplicado para estudo da influência da concentração. As condições experimentais destes ensaios apresentam-se na Tabela 5.

Tabela 5 – Condições experimentais dos ensaios de cinética de adsorção realizados para o As(V) e para o As(III).

	Ensaio	Concentração inicial (mg/L)	Volume de amostra (mL)	pH	Dosagem de alga revestida de ferro (g/L)
As(V)	1	25	500	7	10
	2	10	500	7	10
	3	1	500	7	10
	4	10	500	7	5
As(III)	1	25	500	7	10
	2	1	500	7	10

As amostras foram filtradas, acidificadas e analisadas em termos de ferro total e arsénio total. Calculou-se a quantidade de arsénio adsorvida, por unidade de massa de adsorvente, e a quantidade de ferro lixiviada ao longo do tempo de contacto.

2.3.6. ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

De modo a estudar a relação entre a quantidade de As(III) ou As(V) em solução e a quantidade adsorvida na alga revestida, foram determinadas as respetivas isotérmicas de adsorção. Em todos os ensaios foi utilizada uma dosagem de alga revestida de ferro de 10 g/L e o pH foi controlado para que se mantivesse em $7,0 \pm 0,5$. A alga revestida foi colocada em agitação, durante 4h a 20 °C, com soluções de As com diferentes concentrações iniciais (1, 5, 10, 15, 25 e 40 mg/L). Os ensaios foram realizados em duplicado.

Após o tempo de agitação, as amostras foram filtradas, acidificadas e analisadas em termos de ferro total e arsénio total. Nas amostras de As(III) de concentrações iniciais 5 e 40 mg/L analisou-se ainda o Fe(II) por espectrometria com a 1,10-fenantrolina e o As(III) por CSV-SW, de modo a avaliar se tinha ocorrido algum tipo de conversão durante a adsorção. Para cada concentração de adsorvato em solução foi calculada a quantidade adsorvida de As(III) ou As(V), por unidade de massa de adsorvente.

No seguimento do que foi referido (avaliar possíveis conversões entre estados de oxidação do As e do Fe), entendeu-se também importante proceder a ensaios branco. Assim, nas mesmas condições de pH, tempo de contacto e dosagem de alga, colocou-se água destilada em contacto com a alga revestida.

Após a agitação, as amostras foram filtradas e acidificadas. Analisou-se o Fe(II) e o ferro total.

2.4. APLICAÇÃO A UMA ÁGUA CONTAMINADA

2.4.1. ÁGUA CONTAMINADA

De modo a aplicar o processo de adsorção com algas revestidas de ferro a uma situação de contexto real, foram realizados ensaios com uma água contaminada, a qual consistia numa água subterrânea sob influência de exploração mineira, recolhida a uma profundidade de 3,9 metros.

Para se ter uma ideia das características desta água contaminada foram realizadas análises ao arsénio e ferro total, bem como à turvação (medida num turbidímetro *HI88703*). Como se verificou que a concentração de As nesta água era significativamente mais baixa do que aquelas com que se tinha realizado os ensaios de adsorção com soluções aquosas de As(III) e As(V) e, como o intuito era trabalhar numa gama de concentrações tipicamente observada no ambiente natural, decidiu-se adicionar arsénio a esta água contaminada.

A água contaminada foi utilizada para a realização de ensaios de coagulação-floculação, bem como ensaios de adsorção. O objetivo deste procedimento assenta no estabelecimento de comparações entre as eficiências de ambos os processos.

2.4.2. ENSAIOS DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO

Tendo em consideração que a coagulação-floculação é dos processos mais utilizados no tratamento de efluentes, auxiliando na remoção de arsénio, tornou-se relevante o estudo da aplicação deste método a uma água contaminada, de modo a compará-lo com o processo de adsorção desenvolvido na realização deste trabalho.

Nos ensaios de coagulação-floculação utilizou-se um equipamento de *Jar-test* como o apresentado na Figura 13. Como se verificou que a água contaminada não possuía alcalinidade suficiente que permitisse a realização destes ensaios a um pH estável, corrigiu-se a sua alcalinidade com NaHCO_3 .



Figura 13 – Equipamento de Jar-Test utilizado nos ensaios de coagulação-floculação realizados com a água contaminada.

O primeiro passo envolveu a determinação da dosagem mínima de coagulante, tendo-se utilizado $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ com uma concentração de 12 g/L. Para tal, colocou-se 200 mL de água contaminada, com a alcalinidade previamente corrigida, num gobelé de vidro, e subiu-se o valor do pH para 7 com NaOH. No entanto, verificou-se a formação de flocos já com este acerto de pH, devido à elevada quantidade de ferro presente na água contaminada. Deste modo, em substituição da dosagem mínima, considerou-se uma dosagem-teste de 5 mL/L.

De seguida, foram realizados ensaios para determinação do pH ótimo, cujas condições experimentais se encontram apresentadas na Tabela 6. Em 5 gobelés de vidro colocou-se 300 mL de água contaminada, ao qual se adicionou a dosagem-teste de coagulante de 5 mL/L. Acertou-se o pH de cada um dos gobelés para valores entre 4 e 9 e colocou-se a agitar no equipamento de *Jar-Test*. Inicialmente agitou-se a 150 rpm durante 3 minutos, seguidos de 15 minutos a 20 rpm e, finalmente, 15 minutos de repouso. Registou-se para cada gobelé o tamanho dos flocos, o aspeto do sobrenadante e a velocidade de sedimentação. Tendo em conta estes fatores, selecionou-se o pH ótimo para ser utilizado na determinação da dosagem ótima de coagulante.

Tabela 6 – Condições experimentais dos ensaios realizados para determinação do pH ótimo.

Ensaio	Volume de água contaminada (mL)	Volume de coagulante (mL)	pH
1A	300	1,5	4
2A	300	1,5	5
3A	300	1,5	6,5
4A	300	1,5	7,5
5A	300	1,5	9

Para determinar a dosagem ótima de coagulante colocou-se 300 mL de água contaminada em 5 gobelés de vidro aos quais se adicionou 1 mL de floculante Magnafloc 155 com concentração 0,5 g/L. A cada um dos gobelés adicionou-se diferentes dosagens de coagulante e acertou-se o pH para o valor ótimo já

determinado, tal como se apresenta na Tabela 7. Colocou-se a agitar no equipamento de *Jar-Test*, inicialmente a 150 rpm durante 3 minutos, seguidos de 15 minutos a 20 rpm e, finalmente, 15 minutos de repouso. Registou-se para cada gobelé o tamanho dos flocos, o aspeto do sobrenadante e a velocidade de sedimentação.

Tabela 7 – Condições experimentais dos ensaios realizados para determinação da dosagem ótima de coagulante.

Ensaio	Volume de água contaminada (mL)	Volume de floculante (mL)	Volume de coagulante (mL)	pH
1B	300	1	0,5	9
2B	300	1	1,5	9
3B	300	1	2,0	9
4B	300	1	2,5	9
5B	300	1	3,0	9

Separou-se os sobrenadantes de cada um dos gobelés e leu-se a turvação. As amostras foram filtradas, acidificadas e analisadas para determinação da quantidade de ferro e arsénio.

2.4.3. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

A adsorção pelas algas revestidas foi também aplicada à água contaminada, de modo a comparar a sua eficiência com a do processo de coagulação-floculação. Foram realizados 2 ensaios de adsorção em duplicado com 100 mL de água contaminada e alga revestida de ferro numa proporção de 10 g/L. Um dos ensaios foi realizado ao pH natural da água contaminada (pH 4) e o outro foi realizado a pH 7, acertado com NaOH. As amostras foram colocadas em agitação orbital em câmara termostática a 20 °C durante 4 horas. No final, as amostras foram filtradas, acidificadas e analisadas para determinar a quantidade de ferro e de arsénio.

Atendendo ao elevado teor de ferro dissolvido, as amostras foram ainda sujeitas a alcalinização, a fim de precipitar o ferro dissolvido e avaliar a concentração de arsénio final.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

3.1.1. ANÁLISE QUÍMICA DE FERRO

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos na digestão ácida realizada às algas revestidas (segundo os dois procedimentos indicados na secção 2.1.) e à alga virgem, para determinação da quantidade de ferro retida na sua superfície.

Verifica-se que a alga no estado virgem possui algum ferro na sua superfície ($0,24 \pm 0,04$ mg/g). Verifica-se também que ambos os revestimentos foram eficazes, aumentando a quantidade de ferro retida na superfície da alga. Com a utilização do revestimento 1 foi possível reter 55 ± 2 mg Fe/g de alga, enquanto que com o revestimento 2 se reteve uma quantidade de ferro ligeiramente mais baixa ($50,4 \pm 0,4$ mg/g). Verifica-se então que o revestimento 1 (com utilização da solução aquosa de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi ligeiramente mais eficaz no processo de revestimento da alga.

Tabela 8 – Resultados obtidos na digestão ácida.

	Fe (mg/g)
Alga Virgem	$0,24 \pm 0,04$ mg/g
Revestimento 1	55 ± 2 mg/g
Revestimento 2	$50,4 \pm 0,4$ mg/g

3.1.2. Pzc

A Figura 14 apresenta os resultados obtidos no ensaio para determinação do PZC da alga *Sargassum muticum* revestida com ferro. A posição do PZC define a afinidade que a superfície possui com as espécies iónicas, sendo que o conhecimento deste ponto auxilia na escolha de materiais para serem utilizados como adsorventes na remoção de compostos de águas e efluentes. O PZC é, por isso, um parâmetro importante na caracterização de adsorventes, tornando possível prever o efeito do pH em processos de adsorção (Kosmulski 2002).

O conhecimento deste parâmetro permite perceber a interação do adsorvente com as espécies metálicas em solução: em soluções com valor de pH mais alto que o PZC, a superfície do adsorvente está carregada negativamente e pode interagir eletrostaticamente com espécies metálicas positivas; já em soluções com pH de valor mais baixo que o PZC, a superfície do adsorvente está carregada positivamente e pode interagir eletrostaticamente com espécies metálicas negativas (Fiol and Villaescusa 2008).

Através da análise da Figura 14 é possível estimar o PZC da alga *Sargassum muticum* revestida com ferro, o qual é igual a 4,5. Deste modo, a superfície da alga adquire carga negativa a pH superior a 4,5 (favorável à adsorção eletrostática de espécies positivas) e carga positiva a pH inferior a 4,5 (favorável à adsorção eletrostática de espécies negativas).

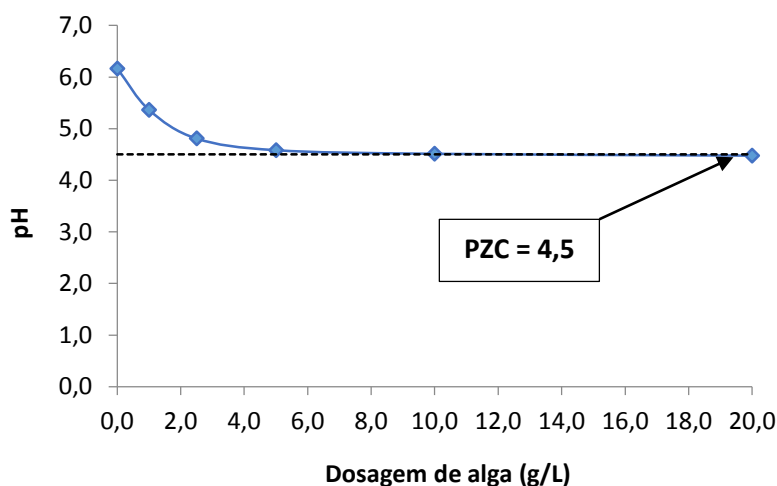


Figura 14 – Resultados obtidos no ensaio de PZC da alga *S. muticum*.

3.1.3. FTIR

A análise FTIR permite a identificação dos grupos funcionais do adsorvente, os quais podem ser relacionados com a capacidade de remoção de arsênio. A Figura 15 apresenta os resultados obtidos na análise FTIR.

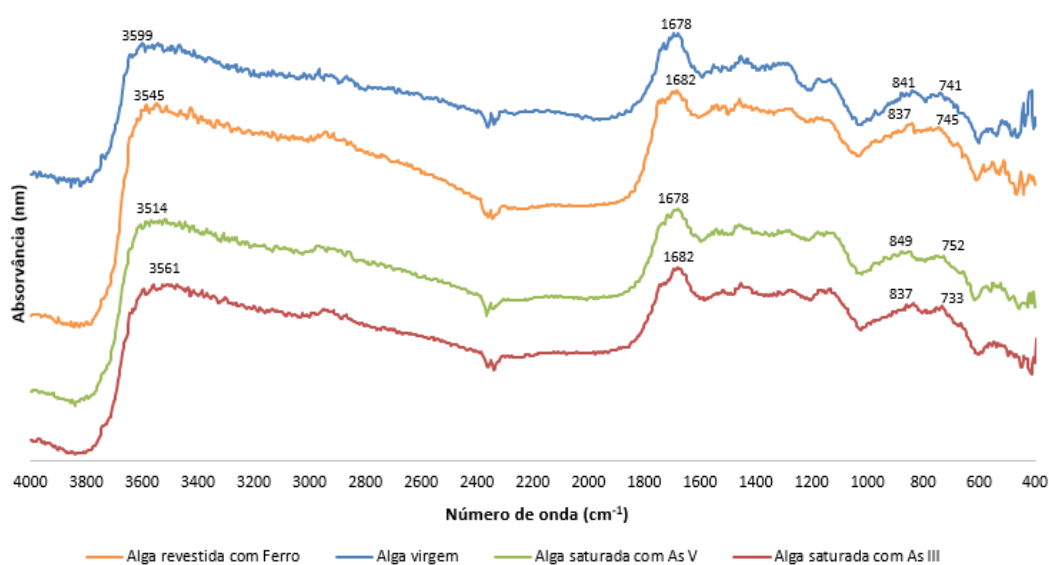


Figura 15 – Resultados obtidos no ensaio de FTIR.

Os espectros obtidos para os quatro estados de alga analisados são bastante semelhantes.

A larga banda localizada entre 3000 e 3800 cm^{-1} indica a presença de grupos O-H, relacionados com a presença de glucose constituinte da parede celular vegetal da alga. Estes grupos estão também relacionados com a presença de ácidos carboxílicos e álcoois na alga. Esta banda indica ainda a presença de grupos N-H constituintes das proteínas (Deng et al. 2007).

Os picos na zona de números de onda entre 1600 e 1700 cm^{-1} podem estar associados à distensão C=O dos grupos carboxílicos, sendo que a banda entre 700 e 900 cm^{-1} sugere a presença de ligações S=O (Fourest and Volesky 1996).

A intensidade do pico de O-H na alga revestida com ferro é maior do que o registado na alga virgem, o que pode significar o aumento deste tipo de grupos com a deposição do ferro, pois esta deposição é feita em forma de hidróxidos. Relativamente à alga saturada com As(V) e com As(III), verifica-se um pico de O-H ligeiramente menor, o que pode indicar que as espécies de arsénio se ligam a estes grupos.

No que diz respeito aos grupos C=O, verifica-se que o pico na alga revestida com ferro não é tão alto como nos restantes estados de alga analisados. Tal pode indicar que a deposição do ferro leva à cobertura destes grupos, fazendo com que não sejam tão distintamente distinguidos. Com a ocorrência de uma ligeira lixiviação de ferro nas algas saturadas, este pico volta a ficar mais nítido.

Os espectros da alga revestida com As(III) e revestida com As(V) são semelhantes, o que sugere que o processo de adsorção se processa de forma idêntica para ambas as espécies de arsénio.

3.2. ESTUDOS DE ADSORÇÃO

3.2.1. TESTES PRELIMINARES DE ADSORÇÃO

De modo a escolher qual dos revestimentos seria utilizado nos ensaios de cinética e de equilíbrio de adsorção, foram realizados testes preliminares com alga revestida com os revestimentos 1 e 2. Os resultados relativos à quantidade de As adsorvida por grama de alga (q), calculada a partir da equação (1), e à quantidade de ferro lixiviado apresentam-se na Figura 16.

$$q = \frac{(C_t - C_i)V}{m} \quad (1)$$

onde,

q	Quantidade de As adsorvida por grama de alga (mg/g)
C_t	Concentração de As a t minutos (mg/L)

C_i Concentração inicial de As (mg/L)
 V Volume de amostra (L)
 m Massa de alga (g)

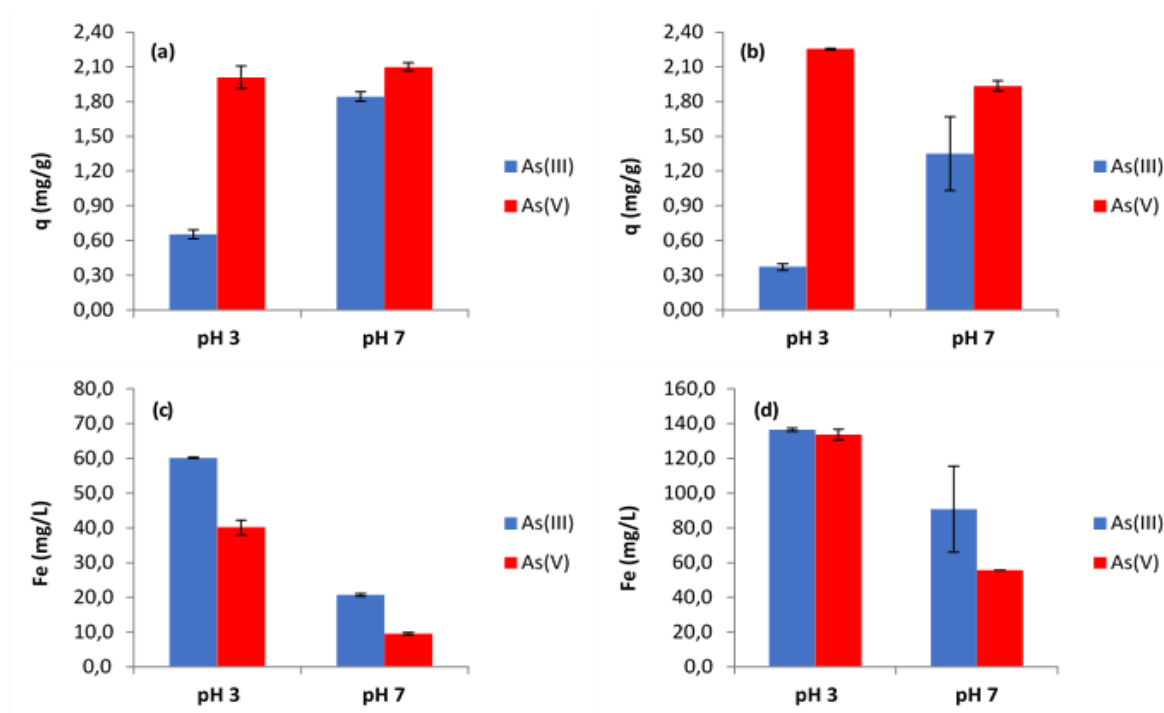


Figura 16 – Resultados obtidos nos testes preliminares de adsorção realizados com a alga revestida com o revestimento 1 (a e c) e com o revestimento 2 (b e d).

No revestimento 1 verifica-se que a quantidade adsorvida de As(III), por cada grama de alga (Figura 16a), é significativamente maior a pH 7 do que a pH 3. No que diz respeito ao As(V), verifica-se que não existe diferença entre as quantidades adsorvidas a pH 3 e a pH 7. Além disso, a pH 3 adsorve-se maior quantidade de As(V) do que de As(III). O mesmo verifica-se a pH 7, no entanto a diferença entre as quantidades adsorvidas não é tão significativa.

No revestimento 2 verifica-se que também que a quantidade adsorvida de As(III), por cada grama de alga (Figura 16b), é significativamente maior a pH 7 do que a pH 3. Relativamente ao As(V), verifica-se que a quantidade adsorvida desta espécie é ligeiramente maior a pH 3 do que a pH 7. Verifica-se também que a pH 3 se adsorve maior quantidade de As(V) do que de As(III), o que também acontece a pH 7.

Comparando os dois revestimentos a nível da eficiência de remoção de arsénio, verifica-se que a pH 3 o revestimento 1 é ligeiramente melhor para a remoção de As(III), enquanto que o revestimento 2 é ligeiramente melhor para a remoção de As(V). A pH 7, é possível adsorver maior quantidade de ambas as espécies de As com a utilização do revestimento 1.

No que diz respeito à lixiviação de ferro, verifica-se que a concentração de ferro lixiviado é muito significativa para ambos os revestimentos. No revestimento 1, tanto a pH 3 como a pH 7, existe maior quantidade de ferro lixiviado (Figura 16c) no ensaio realizado com As(III). No revestimento 2, a pH 3 a lixiviação de ferro é semelhante para o As(III) e para o As(V), enquanto que a pH 7, a quantidade de ferro lixiviado é maior para o As(III) (Figura 16d).

A nível geral da lixiviação de ferro, verifica-se que se obtém uma quantidade de ferro lixiviado significativamente menor com a utilização do revestimento 1 (o valor máximo de lixiviação é cerca de 60 mg/L) do que utilizando o revestimento 2 (o valor máximo é aproximadamente 140 mg/L).

Tendo em consideração que em termos de adsorção de arsénio, o desempenho das duas algas revestidas não difere significativamente, e que a alga com revestimento 1 apresentou menor teor de ferro em solução, esta alga (revestimento 1) foi selecionada para prosseguir o estudo.

3.2.2. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH

De modo a escolher o pH ao qual seriam realizados os ensaios de cinética e de equilíbrio de adsorção foram realizados estudos da influência deste parâmetro. Os resultados relativos à variação da quantidade de As adsorvida por grama de alga e à quantidade de ferro lixiviado em função do pH estão apresentados na Figura 17.

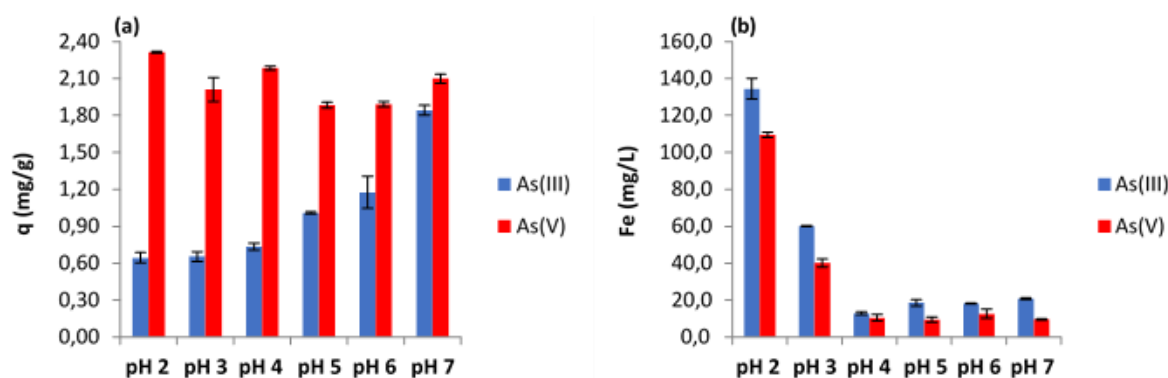


Figura 17 – Resultados dos ensaios realizados para estudo da influência do pH no processo de adsorção: variação das capacidades de adsorção de As(III) e As(V) em função do valor do pH (a) e da quantidade de ferro lixiviado (b).

Verifica-se que as capacidades de adsorção de As(V) são superiores às de As(III) para todos os pH analisados (Figura 18a). Enquanto que as capacidades de adsorção para o As(V) não variam significativamente em função do pH, situando-se entre 1,90 e 2,30 mg/g, as capacidades de adsorção para o As(III) adquirem valores dependentes do pH: 0,65 mg/g para pH 2 e 1,85 mg/g para pH 7. Além

disto, para o As(III) verifica-se uma tendência de aumento da capacidade de adsorção com o aumento do pH.

Alguns estudos em óxidos bimetálicos (Ungureanu et al. 2015) têm apontado para um mecanismo de adsorção de As(III) baseado na sua oxidação a As(V) e consequente adsorção da espécie oxidada. Também no presente estudo, os resultados têm sugerido o mesmo. Note-se que nos espectros FTIR não se detetaram significativas entre a alga revestida saturada com As(III) e com As(V). No estudo da influência do pH, o facto de as quantidades adsorvidas de As(V) serem superiores às de As(III) indiciam o mesmo. Verifica-se também (Figura 17) que durante a adsorção de As(III), a concentração de ferro lixiviada é superior à que ocorre para o As(V). Trata-se de mais um indício do mecanismo proposto para a adsorção de As(III): a oxidação do As(III) a As(V) é acompanhada da redução do Fe(III) a Fe(II), o que potencia a maior lixiviação de Fe(III) da alga revestida.

Realizaram-se também análises para determinação do ferro, de modo a estudar de que maneira a sua lixiviação varia em função da alteração do pH. Na Figura 78b, verifica-se uma elevada quantidade de ferro lixiviado a pH 2, tornando-se desfavorável utilizar condições experimentais em que as lixiviações de ferro são superiores a 100 mg/L (limita o interesse prático). Além disto, este valor é extremamente alto quando comparado com o VLE (valor limite de emissão) de 2,0 mg/L fixado pelo DL nº 236/98 para a descarga de água residuais, o que implicaria custos mais elevados no tratamento dos efluentes resultantes destes ensaios.

Verifica-se uma diminuição significativa da lixiviação de ferro com o aumento do valor de pH, sendo que, a partir de pH 4, tanto para o As(V) como para o As(III), a lixiviação de ferro não ultrapassa os 20 mg/L, sendo exequível trabalhar a qualquer destes pH.

Tendo em consideração os valores das quantidades de As adsorvidas, bem como os resultados da lixiviação de ferro, escolheu-se o valor de pH 7 para realizar os ensaios de cinética e de equilíbrio de adsorção com ambas as espécies de arsénio.

3.2.3. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os ensaios de cinética de adsorção de As(V) foram realizados tendo em consideração a variação de dois parâmetros: a concentração inicial de adsorvato e a dosagem de adsorvente. Nos ensaios de cinética de adsorção relativos ao As(III) apenas se analisou o efeito da concentração inicial de adsorvato. Os resultados experimentais foram ajustados a modelos cinéticos de pseudo 1ª e 2ª ordens, utilizando o *software CurveExpert*, versão 1.4.. Os parâmetros cinéticos foram determinados por ajuste não-linear dos pontos experimentais.

O modelo cinético de pseudo 1ª ordem foi apresentado em 1898 por Lagergren, no qual foi descrito o processo cinético de adsorção líquido-sólido de ácidos oxálico e malónico em carvão vegetal. Recentemente, esse modelo tem sido utilizado para descrever a adsorção de poluentes em efluentes, tal como a adsorção de azul-de-metileno presente em soluções aquosas através da utilização de cascas de favas (QIU et al. 2009).

Na aplicação deste modelo assume-se que a adsorção ocorre apenas num centro ativo da superfície do adsorvente, sendo que todos os seus locais possuem igual afinidade para o ião metálico. A expressão que descreve o processo de adsorção através de um modelo de pseudo 1ª ordem é a seguinte (Lagergren 1898):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

na qual,

q_e	Quantidade de As adsorvido no equilíbrio por unidade de massa de alga (mg/g)
q_t	Quantidade de As adsorvido a t minutos por unidade de massa de alga (mg/g)
k_1	Constante cinética de pseudo 1ª ordem (min^{-1})

O modelo cinético de pseudo 2ª ordem foi apresentado em 1995 por Ho na descrição de um processo cinético de adsorção de iões metálicos divalentes em turfa. Nos últimos anos este modelo tem sido aplicado em processos de adsorção, não só de iões metálicos, como também de corantes, herbicidas, óleos e substâncias orgânicas presentes em soluções aquosas (QIU et al. 2009).

A aplicação deste modelo assume que a adsorção de uma espécie metálica ocorre em dois centros ativos da superfície do adsorvente, sendo que todos os seus locais possuem igual afinidade com o ião metálico. A equação que descreve o processo de adsorção através de um modelo de pseudo 2ª ordem é a seguinte (Ho 1995):

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3)$$

na qual,

q_e	Quantidade de As adsorvido no equilíbrio por unidade de massa de alga (mg/g)
q_t	Quantidade de As adsorvido a t minutos por unidade de massa de alga (mg/g)
k_2	Constante cinética de pseudo 2ª ordem (g/mg.min)

A Figura 18 apresenta a variação das quantidades de As(V) adsorvidas em função do tempo, por unidade de massa de alga, para os ensaios de cinética realizados.

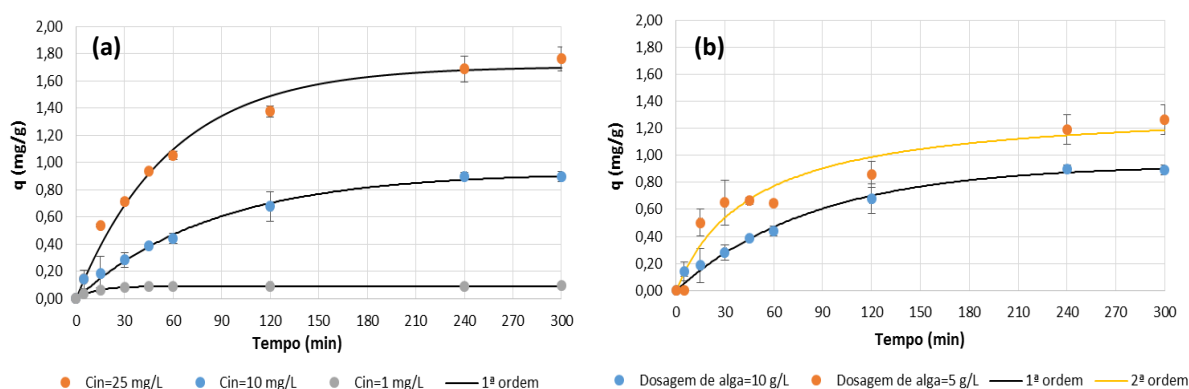


Figura 18 – Variação da quantidade de As(V) adsorvida por grama de alga em função do tempo, para diferentes concentrações iniciais (a) e diferentes dosagens de algas (b), e respectivos ajustes a modelos teóricos.

Para as três concentrações analisadas (Figura 18a) verifica-se que a quantidade de arsênio adsorvida é significativamente maior nas primeiras duas horas de ensaio, sendo que tende a manter-se aproximadamente constante a partir deste tempo. A partir das quatro horas de ensaio tende a estabelecer-se o equilíbrio entre o As(V) e as algas.

Verifica-se que, numa primeira fase, a adsorção se dá a uma velocidade elevada e que este processo vai diminuindo progressivamente até se atingir a saturação da superfície da alga. Nessa primeira fase existe grande quantidade de sítios ativos com elevada afinidade para o arsênio, os quais vão sendo ocupados, resultando numa elevada velocidade de adsorção. Restam os sítios ativos com menor afinidade, que são ocupados na fase seguinte, traduzindo-se numa menor velocidade de adsorção com consequente estabilização (Vilar 2006).

A quantidade adsorvida de As(V) é tanto maior quanto maior for a concentração inicial deste adsorvato. Para uma concentração inicial de As(V) igual a 25 mg/L, ao fim de 5h de ensaio, é possível adsorver $1,76 \pm 0,09$ mg As(V)/g; para 10 mg/L adsorve-se $0,89 \pm 0,04$ mg As(V)/g; e para 1 mg/L verifica-se uma adsorção de $0,095 \pm 0,001$ mg As(V)/g.

Verifica-se que a dosagem de alga de 5 g/L possui uma capacidade de adsorção mais alta que a dosagem de 10 g/L (Figura 18b). Para 5 g/L obteve-se uma capacidade igual a $1,3 \pm 0,1$ mg/g, enquanto para 10 g/L a capacidade foi igual a $0,89 \pm 0,04$ mg/g.

Os parâmetros de ajuste aos modelos de cinética de adsorção apresentam-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos obtidos para o ajuste aos pontos experimentais dos ensaios de adsorção de As(V) em função da concentração inicial e da dosagem de alga.

		Modelo cinético de pseudo 1ª ordem			Modelo cinético de pseudo 2ª ordem		
		q_e (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	R^2
Concentração inicial de As(V) (mg/L)	25	1,71	$1,72 \times 10^{-2}$	0,99	2,06	$8,95 \times 10^{-3}$	0,99
	10	0,93	$1,18 \times 10^{-2}$	0,99	1,20	$9,02 \times 10^{-3}$	0,99
	1	0,09	$8,76 \times 10^{-2}$	0,99	0,10	1,51	0,98
Dosagem de alga (g/L)	5	1,17	$1,85 \times 10^{-2}$	0,91	1,37	$1,57 \times 10^{-2}$	0,94
	10	0,93	$1,18 \times 10^{-2}$	0,99	1,20	$9,02 \times 10^{-3}$	0,99

Para a concentração inicial de As(V) de 25 mg/L, o R^2 (coeficiente de determinação) obtido nos ajustes é igual para ambos os modelos cinéticos. A q_e obtida para o modelo cinético de pseudo 1ª ordem tem o valor de 1,71, enquanto que para o modelo cinético de pseudo 2ª ordem se obtém uma q_e igual a 2,06. Considerando que o valor de q experimental obtido ao fim das 5h de ensaio é igual a $1,76 \pm 0,09$ mg/g, o modelo que melhor se ajusta aos resultados experimentais realizado com uma concentração inicial de As(V) de 25 mg/L é o modelo cinético de pseudo 1ª ordem.

O mesmo verifica-se para a concentração inicial de As(V) de 10 mg/L, sendo que o R^2 é igual para os dois modelos cinéticos. A q_e obtida para o modelo cinético de pseudo 1ª ordem é igual a 0,93, enquanto que para o modelo cinético de pseudo 2ª ordem a q_e é igual a 1,20. Nos ensaios experimentais obteve-se um q igual a $0,89 \pm 0,04$ mg/g, pelo que o modelo que melhor se ajusta aos resultados experimentais realizado com uma concentração inicial de As(V) de 10 mg/L é o modelo cinético de pseudo 1ª ordem.

No que diz respeito à concentração inicial de As(V) de 1 mg/L, o R^2 é maior para o modelo cinético de pseudo 1ª ordem, sendo que o q_e obtido para este modelo é o mais próximo do valor experimental. Desta forma, este modelo é o que melhor se ajusta aos resultados experimentais realizados com esta concentração.

O modelo cinético de pseudo 1ª ordem ajusta-se melhor ao ensaio realizado com uma dosagem maior, enquanto que o de 2ª ordem é aquele que melhor se ajusta ao ensaio realizado com uma dosagem de alga menor.

A Figura 19 apresenta a variação das quantidades adsorvidas de As(III), por grama de alga, em função do tempo, para as concentrações iniciais de 1 e 25 mg/L, bem como os respetivos ajustes aos modelos teóricos de cinética de adsorção.

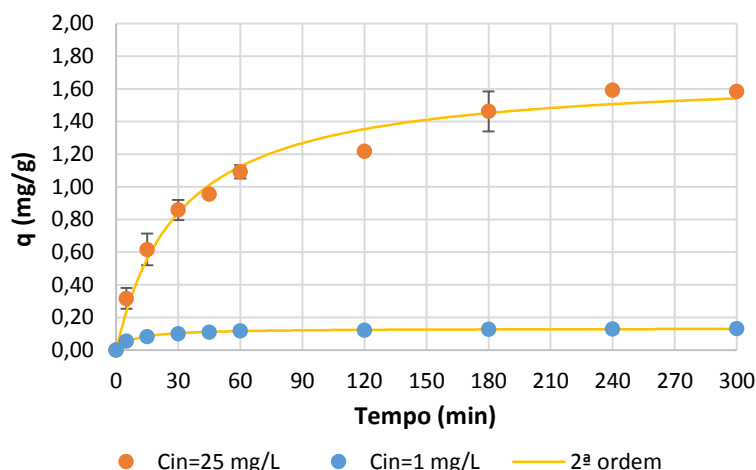


Figura 19 – Variação da quantidade de As(III) adsorvida por grama de alga em função do tempo, para diferentes concentrações iniciais, e respectivos ajustes a modelos teóricos.

Tal como se verificou para o As(V), a quantidade adsorvida de As(III) é tanto maior quanto maior for a concentração inicial de arsénio. Para uma concentração inicial de As(III) de 25 mg/L obtém-se uma adsorção de $1,583 \pm 0,005$ mg/g, enquanto que para uma concentração inicial de 1 mg/L, a quantidade de As(III) adsorvida é igual a $0,132 \pm 0,002$ mg/g.

Verifica-se também que para a concentração mais baixa analisada de 1 mg/L, o equilíbrio se atinge mais rapidamente, tanto para o As(V) como para o As(III).

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos no ajuste dos modelos cinéticos de adsorção aos pontos experimentais dos ensaios de cinética de adsorção de As(III).

Tabela 10 – Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos obtidos para o ajuste aos pontos experimentais dos ensaios de adsorção de As(III) em função da concentração inicial.

Concentração inicial de As(III) (mg/L)	Modelo cinético de pseudo 1ª ordem			Modelo cinético de pseudo 2ª ordem		
	q_e (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	R^2
25	1,48	$2,59 \times 10^{-2}$	0,96	1,70	$1,92 \times 10^{-2}$	0,98
1	0,12	$7,61 \times 10^{-2}$	0,96	0,13	0,883	0,99

Verifica-se que, para ambas as concentrações iniciais de As(III), o modelo cinético de pseudo 2ª ordem é o que se ajusta melhor aos pontos experimentais, tendo em consideração a comparação entre os valores de q_e e os valores de q obtidos experimentalmente, bem como os valores do R^2 .

Para a concentração inicial de arsénio de 25 mg/L as quantidades de As adsorvidas são relativamente mais altas para o As(V), enquanto que na concentração inicial de 1 mg/L, possuem valores mais altos para o As(III).

De maneira a avaliar a lixiviação de ferro nos ensaios de cinética de adsorção, este elemento foi analisado nas amostras de concentração inicial de arsénio igual a 25 mg/L. Os resultados estão apresentados na Figura 20.

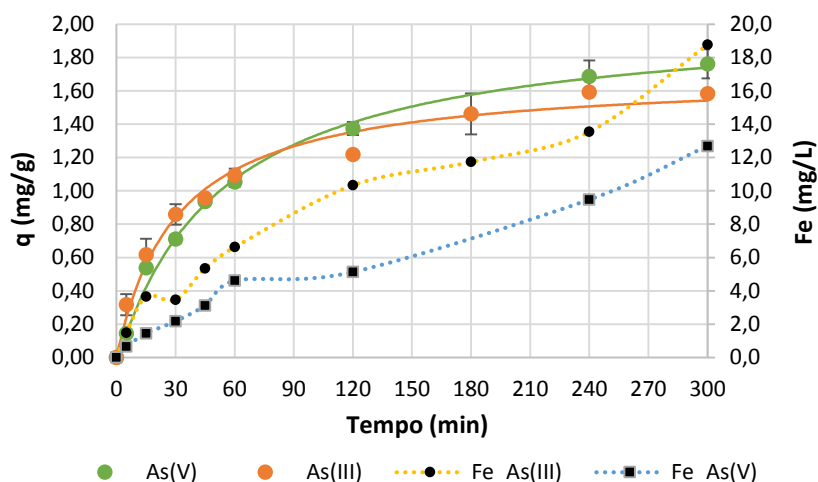


Figura 20 – Comparação entre a lixiviação de ferro nas amostras de As(III) e As(V) em função do tempo para uma concentração inicial de arsénio de 25 mg/L.

Verifica-se que, tanto com o As(III) como com o As(V), ocorrem oscilações na concentração de ferro lixiviado durante o tempo de ensaio, o que se deve à heterogeneidade do adsorvente utilizado. Além disso, é possível visualizar que ocorre maior lixiviação de ferro nos ensaios cinéticos de adsorção de As(III). Isto pode dever-se ao facto de, nos ensaios realizados com As(III) ocorrer redução do Fe(III) retido na superfície das algas a Fe(II), o qual é lixiviado para a solução. Desta forma, pode eventualmente confirmar-se o mecanismo proposto já referido de que ocorre oxidação do As(III) a As(V), de forma a equilibrar a redução sofrida pelo ferro. Desta forma, a espécie adsorvida pela alga seria o As(V).

3.2.4. ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Foram realizados estudos do equilíbrio de adsorção para o As(III) e para o As(V), de modo a determinar as quantidades máximas adsorvidas destas espécies no equilíbrio. Os pontos experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir e de Freundlich, utilizando o *software CurveExpert*, versão 1.4.. Os parâmetros isotérmicos foram determinados por ajuste não-linear dos pontos experimentais.

O modelo de Langmuir baseia-se no princípio da existência de locais livres onde ocorre a biossorção do ião metálico, tendo sido desenvolvido para a adsorção em monocamada. Neste modelo, cada centro ativo da superfície só pode acomodar uma entidade adsorvida, sendo que as entidades adsorvidas estão

ligadas à superfície em locais fixos. É de citar que a adsorção é energeticamente idêntica em todos os centros ativos e não depende da presença de espécies adsorvidas na sua vizinhança (Vilar 2006).

Este modelo pode ser descrito pela expressão:

$$q_e = \frac{K_L Q_{max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

onde,

q_e	Quantidade de As adsorvido no equilíbrio por unidade de massa de alga (mg/g)
K_L	Constante de equilíbrio de Langmuir (mg/L)
Q_{max}	Quantidade máxima de As adsorvido por unidade de massa de alga (mg/g)
C_e	Concentração de equilíbrio do As em solução (mg/L)

O modelo isotérmico de Freundlich é empírico e assume que ocorre adsorção heterogênea numa superfície com diferentes centros ativos (Ungureanu et al. 2015a). Este modelo é descrito pela expressão:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

onde,

q_e	Quantidade de As adsorvido no equilíbrio por unidade de massa de alga (mg/g)
K_F	Constante de equilíbrio de Freundlich (mg/L)
C_e	Concentração de equilíbrio do As em solução (mg/L)
n	Constante de identificação da intensidade da adsorção (se $n > 1$ a isotérmica é favorável, se $n \leq 1$ a isotérmica é desfavorável)

Os resultados dos ensaios de equilíbrio de adsorção realizados com o As(III) e com o As(V) encontram-se apresentados na Figura 21.

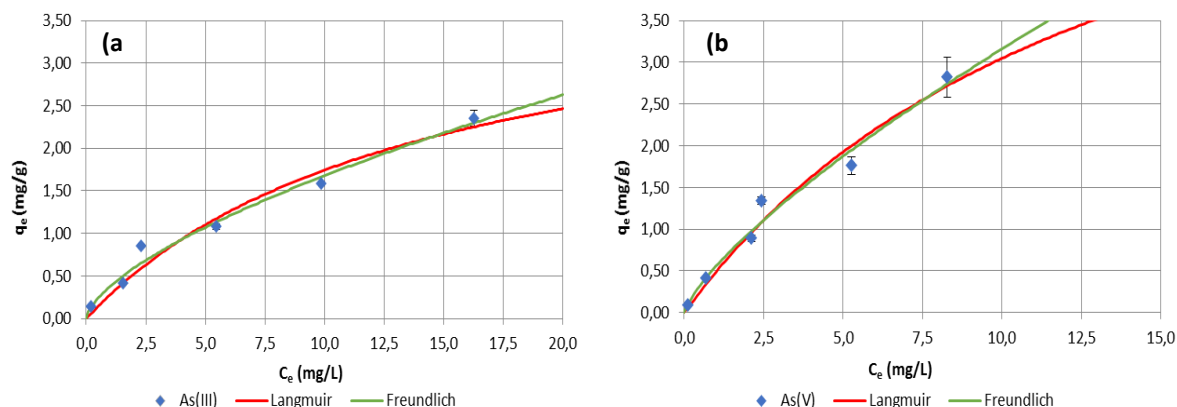


Figura 21 – Variação da quantidade adsorvida de As(III) (a) e de As(V) (b) em função da concentração de equilíbrio e respectivos ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich.

Verifica-se que, na gama estudada, a quantidade máxima adsorvida de As(III) atingida experimentalmente nos ensaios de equilíbrio é igual a $2,4 \pm 0,1$ mg/g e foi obtida para a concentração de equilíbrio de 16,3 mg/L. Nos ensaios de equilíbrio de As(V), a quantidade máxima adsorvida obtida experimentalmente é igual a $2,8 \pm 0,2$ mg/g, tendo sido atingida para uma concentração de equilíbrio igual a 8,3 mg/L.

É possível visualizar na Figura 21 que a quantidade adsorvida de ambas as espécies de As aumenta com o aumento da concentração de equilíbrio. De facto, através da Tabela 11 é possível concluir que as quantidades máximas adsorvidas, obtidas com o ajuste ao modelo de Langmuir, são significativamente mais altas do que as quantidades adsorvidas obtidas experimentalmente. Isto sugere que com as concentrações utilizadas nos ensaios realizados não foi possível atingir a monocamada, sendo necessária a realização de ensaios com concentrações de As mais altas para que se pudesse obter uma maior adsorção, atingindo os valores de Q_{max} obtidos para o modelo de Langmuir.

Verifica-se que o valor de Q_{max} obtido para o As(III) é igual a 4,19 mg/g. Este valor é mais elevado do que valores já reportados na literatura e apresentados na Tabela 1, tais como alumina ativada ($Q_{max}=0,18$ mg/g), escamas de bacalhau ($Q_{max}=0,027$ mg/g) e quitosana ($Q_{max}=0,730$ mg/g). No entanto, é significativamente mais baixo do que valores atingidos com a utilização de *Maugeotia genulflexa* e de biomassa de *S. Xylosus* tratada com Fe(III), sendo, porém, de indicar que estes ensaios foram realizados com concentrações extremamente elevadas de As(III), que não se assemelham ao que acontece no ambiente natural.

O valor de Q_{max} obtido para o As(V) é igual a 7,30 mg/g, sendo mais elevado do que valores reportados com a utilização de carvão ativado ($Q_{max}=0,038$ mg/g) e deste material revestido com ferro ($Q_{max}=2,96$ mg/g). Estudos realizados com alga *Lessonia nigrescens* registaram valores de Q_{max} iguais a 45,2 mg/g,

porém com a utilização de concentrações de As(V) muito elevadas quando comparadas com a sua presença em ambientes naturais.

Tabela 11 – Parâmetros de ajuste dos ensaios de equilíbrio de As(III) e As(V) aos modelos isotérmicos de Langmuir e de Freundlich.

	Modelo isotérmico de Langmuir			Modelo isotérmico de Freundlich		
	Q_{max} (mg/g)	K_L (mg/L)	R^2	K_F (mg/L)	n	R^2
As(III)	4,19	$7,12 \times 10^{-2}$	0,97	0,38	1,55	0,98
As(V)	7,30	$7,17 \times 10^{-2}$	0,97	0,56	1,33	0,97

As constantes de equilíbrio do modelo de Langmuir (K_L) possuem valores semelhantes para o As(III) e para o As(V). A constante de equilíbrio de Freundlich (K_F) é ligeiramente maior para o As(V). Verifica-se que o modelo de Freundlich é o que melhor se ajusta aos pontos experimentais do ensaio realizado com As(III), visto possuir um valor de R^2 mais elevado. Relativamente ao As(V) verifica-se que ambos os modelos isotérmicos se ajustam aos pontos experimentais.

O valor de Q_{max} obtido no ajuste aos pontos experimentais do ensaio com As(V) é maior do que o que se obteve para o As(III). Isto vai de encontro ao mecanismo proposto de que a espécie de As trivalente sofre oxidação a As(V), sendo esta última a espécie adsorvida durante o processo de adsorção.

Para além do Fe total e do As total, a fase líquida obtida para dois dos ensaios da isotérmica (concentrações iniciais de 5 e 40 mg/L) foi também analisada para determinação de As(III) e Fe(II). Tal permitiu aceder à especiação de ambos os elementos em solução e, de certa forma, sustentar o mecanismo proposto: redução do Fe(III) em solução a Fe(II) e oxidação do As(III) a As(V), com adsorção da espécie oxidada. Adicionalmente, e tal como referido na secção 2.3.6. foi ainda realizado um branco, nos mesmos termos mas usando água destilada em substituição da solução de adsorvato. Os resultados apresentam-se na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultados obtidos nos testes de especiação do As e do Fe.

Concentração inicial de As(III) (mg/L)	Concentração de As total no equilíbrio (mg/L)	Concentração de As(III) no equilíbrio (mg/L)	Concentração de Fe total (mg/L)	Concentração de Fe(II) (mg/L)
0 (branco)	-	-	7 ± 1	$1,2 \pm 0,3$
5	$1,6 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,2$	$1,685 \pm 0,005$	$0,94 \pm 0,04$
40	16 ± 2	8 ± 2	$18,5 \pm 0,8$	$1,5 \pm 0,4$

Tendo em consideração que os ensaios apresentados na Tabela 12 foram realizados com alga revestida com Fe(III), todo o ferro presente em solução após a realização destes ensaios deveria ser deste tipo. No entanto, verifica-se a existência de Fe(II) em solução, o que sugere a ocorrência de redução do Fe(III)

do revestimento das algas a Fe(II). No caso do branco, a conversão é cerca de 17%, o que sugere que, mesmo na ausência de arsênio, ocorre redução do Fe(III) retido no revestimento, sendo que neste caso a oxidação ocorre na própria matéria orgânica da alga.

Da mesma maneira, considerando que os ensaios foram realizados com soluções aquosas de As(III), todo o arsênio presente em solução após os ensaios deveria ser desta espécie. Porém, tal não se verifica para ambas as concentrações iniciais de As(III), o que sugere a ocorrência de oxidação desta espécie a As(V). Estes resultados estão, novamente, de acordo com o mecanismo de adsorção proposto. De notar que para concentração inicial de 5 mg/L foi observada uma conversão de Fe(III) a Fe(II) correspondente a cerca de 56%. De notar ainda que, em relação ao As, se verifica em solução cerca de 25% na forma de As(V). Para a concentração de 40 mg/L, assiste-se também a uma significativa presença de As(V) em solução (cerca de 50%).

3.3. APLICAÇÃO A UMA ÁGUA CONTAMINADA

3.3.1. ANÁLISE DA ÁGUA CONTAMINADA

A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos nas análises realizadas à água contaminada antes de esta ter sido sujeita a qualquer tipo de tratamento. A água contaminada utilizada possuía um pH ácido igual a 3,83, uma concentração de ferro igual a 86,8 mg/L e um nível de turvação de 70,0 NTU. A concentração inicial de arsênio era de 63,7 µg/L, tendo-se decidido aumentar a concentração deste metaloide para 2,54 mg/L, de modo a que os ensaios com esta água contaminada fossem realizados em condições semelhantes às utilizadas nos ensaios com as soluções aquosas de arsênio.

Tabela 13 – Resultados das análises realizadas à água contaminada antes do tratamento.

pH	3,83
Concentração de arsênio inicial (µg/L)	63,7
Concentração de arsênio após adição (mg/L)	2,54
Concentração de ferro (mg/L)	86,8
Turvação (NTU)	70,0

3.3.2. ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

Foram realizados dois ensaios de coagulação/floculação com a água contaminada: para determinação do pH ótimo e para determinação da dosagem ótima de coagulante.

A Figura 22 apresenta o aspeto da água contaminada após os ensaios de coagulação/floculação realizados para determinação do pH ótimo. O ensaio 1A apresentou uma velocidade de sedimentação

baixa, com formação de flocos de muito pequenas dimensões, resultando num sobrenadante turvo. O ensaio 2A registou uma velocidade de sedimentação relativamente alta e sobrenadante límpido, no entanto os flocos formados eram de pequenas dimensões. No ensaio 3A verificou-se uma velocidade de sedimentação média, com formação de flocos de tamanho médio, no qual o sobrenadante se registou muito turvo. Os ensaios 4A e 5A apresentaram os melhores resultados, com formação de flocos de dimensões consideráveis, velocidade de sedimentação relativamente alta e com um sobrenadante de aspeto límpido. De modo a decidir qual destes ensaios (4A e 5A) seria o de pH ótimo, foram realizadas análises à quantidade de arsénio em solução, sendo que o ensaio 4A registou cerca de 70 $\mu\text{g/L}$ de arsénio, enquanto que o ensaio 5A possuía cerca de 20 $\mu\text{g/L}$ de arsénio em solução. Assim, o ensaio 5A foi considerado o ensaio de pH ótimo, sendo este igual a 9.

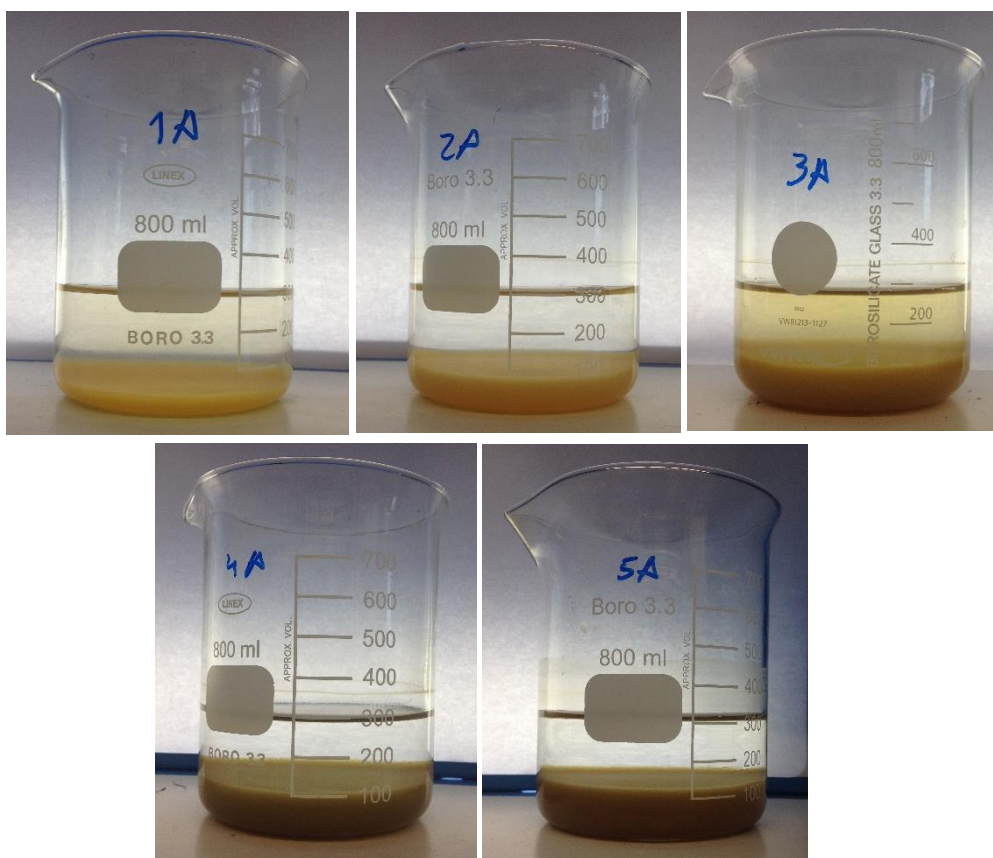


Figura 22 – Resultados obtidos nos ensaios para determinação do pH ótimo.

A Figura 23 apresenta o aspeto da água contaminada após os ensaios de coagulação/floculação realizados para determinação da dosagem ótima de coagulante, tendo-se utilizado o valor de pH 9. Nestes ensaios a velocidade de sedimentação, o tamanho dos flocos e o aspeto do sobrenadante possuíram características idênticas, sendo que a única diferença se registou no ensaio 1B, no qual se verificou a existência de menor quantidade de flocos à superfície do sobrenadante.

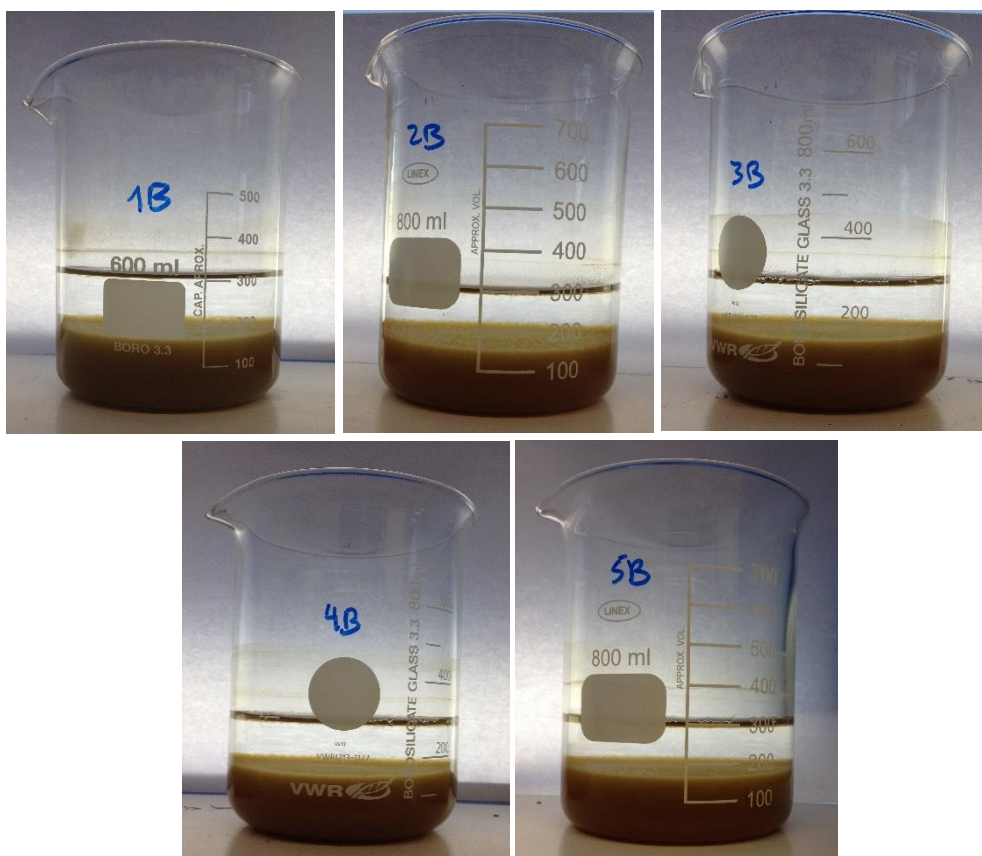


Figura 23 – Resultados obtidos nos ensaios para determinação da dosagem ótima de coagulante.

Analisou-se a quantidade de ferro e de arsênio nos ensaios, de modo a definir a dosagem ótima de coagulante. Os resultados apresentam-se na Tabela 14.

Tabela 14 – Resultados obtidos nas análises realizadas à água contaminada tratada por coagulação/floculação.

Ensaio	Concentração de arsênio ($\mu\text{g/L}$)	Concentração de ferro (mg/L)	Turvação (NTU)
1B	14,5	< 0,5	0,40
2B	15,9	< 0,5	2,30
3B	12,8	< 0,5	1,10
4B	19,4	< 0,5	1,70
5B	14,2	< 0,5	0,85

Para todos os ensaios de determinação da dosagem ótima de coagulante verificou-se uma remoção de arsênio acima de 99%. Registaram-se também concentrações de ferro em todos os ensaios abaixo do limite de detecção do equipamento de análise, o que sugere que todo o ferro que a água contaminada continha precipitou, provavelmente devido à subida do pH. Relativamente à turvação, verificou-se remoções acima de 96%.

Tendo em conta estes resultados, escolheu-se como dosagem ótima de coagulante a dosagem mais baixa utilizada (0,5 mL de coagulante por cada 300 mL de água contaminada), visto que as diferenças a nível de remoção de arsénio e de turvação não justificam os gastos adicionais da utilização de uma dose mais elevada de coagulante. Efetivamente, este tipo de água contaminada continha já teores de ferro muito elevados, o que justifica os resultados aqui obtidos (dosagem de coagulante muito reduzida).

3.3.3. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Foram realizados dois ensaios de adsorção em duplicado com a água contaminada, a dois valores de pH diferentes. Os resultados obtidos nas análises realizadas apresentam-se na Tabela 15.

Tabela 15 – Resultados obtidos nos ensaios de adsorção realizados com a água contaminada.

Ensaio	pH	Concentração de arsénio (µg/L)	Remoção de arsénio (%)	Concentração de ferro (mg/L)
1	4 (pH natural da água contaminada)	42 ± 7	67 ± 5	122,7 ± 0,1
2	7	9,2 ± 0,1	98,20 ± 0,01	2 ± 1

Através da Tabela 15 conclui-se que o ensaio a pH 7 obteve melhores resultados tanto a nível da remoção de arsénio, bem como a nível da lixiviação de ferro. Efetivamente, a pH 7 obtiveram-se remoções de arsénio praticamente totais (98%) e uma concentração de ferro lixiviado bastante aceitável (2 mg/L).

Considerando que ao pH natural da água contaminada se atinge uma considerável remoção de As, mas que a concentração de Fe lixiviado é muito elevada, considerou-se nesse caso um tratamento posterior de alcalinização. Realça-se que, numa situação prática, se a adsorção se processar a pH ácido é necessário corrigir o pH final de modo a descarregar o efluente na gama de pH 6,0 – 9,0 (DL nº 236/98). Assim alcalinizou-se a solução resultante, subindo de pH 4 para pH 6 e para pH 8 e analisou-se o resultado em termos de remoção adicional de As e de Fe.

Os resultados obtidos para este teste encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16 – Resultados da subida de pH realizados ao ensaio 1.

Ensaio	Subida de pH	Concentração de arsénio (µg/L)	Remoção de arsénio (%)	Concentração de ferro (mg/L)
1.1.	De 4 para 6	13,5	99,5	1,56
1.2.	De 4 para 8	12,9	99,5	1,87

Através dos resultados apresentados na Tabela 16 conclui-se que a subida de pH de 4 para 6 e para 8 se traduz numa melhoria a nível da remoção de arsénio, bem como a nível da lixiviação de ferro. Além disto, as eficiências de remoção de arsénio conseguem igualar as obtidas nos ensaios de coagulação/floculação. Deste modo, pode dizer-se que os ensaios de adsorção são mais vantajosos pois podem ser realizados a um pH mais baixo: enquanto que na coagulação-floculação se trabalhou a pH 9, na adsorção é possível trabalhar-se a pH 4 e subir posteriormente o pH para 6, obtendo-se eficiências de remoção de arsénio idênticas. Isto traduz-se na diminuição de custos a nível de gastos de reagentes e ainda em vantagens associadas à menor quantidade de lama formada.

Outra das vantagens do processo de adsorção reside no facto de as algas utilizadas como adsorventes poderem ser regeneradas e utilizadas para outros fins, como por exemplo para incorporação em material de construção. Isto constitui um ponto positivo por acarretar menos preocupações ambientais e menores gastos económicos a nível da gestão de resíduos.

4. CONCLUSÕES

O arsénio é um elemento químico tóxico mesmo em baixas concentrações, sendo que a sua presença nas águas constitui um risco para as populações a nível global. O consumo de água contaminada com arsénio continua a ser atualmente uma preocupação em vários países, podendo originar diversos problemas a nível dos sistemas respiratórios, gastrointestinal e cardiovascular. A OMS estabeleceu um valor-guia de arsénio de 10 µg/L na água para consumo humano (adotado por Portugal), no entanto vários países por todo o mundo ainda se guiam por valores mais elevados, como é o caso da Malásia, onde o MCL de arsénio permitido neste tipo de águas é 50 µg/L.

Os impactes no ambiente e na saúde humana devido a contaminação por arsénio indicam o carácter prioritário da remoção deste metaloide, não só de águas destinadas a consumo, como também de águas residuais. É, então, de elevado interesse a aplicação de tecnologias inovadoras que permitam a obtenção de uma boa relação custo-benefício.

Neste trabalho foram realizados ensaios de adsorção com a alga castanha *Sargassum muticum*, a qual foi sujeita a dois tipos de revestimento. Verificou-se que o revestimento com uma solução aquosa de cloreto de ferro(III) hexahidratado foi o mais eficaz, tendo sido retido mais ferro na superfície da alga com este tipo de revestimento (55 ± 2 mg Fe/g de alga). Além disso, verificou-se que com este revestimento ocorreu menor lixiviação de ferro.

O ponto de carga nula da alga revestida com ferro possui o valor de 4,5, o que indica que a pH superior a este valor a superfície da alga está carregada negativamente e pode adsorver eletrostaticamente espécies positivas.

O teste de FTIR realizado revelou a presença de grupos O-H, N-H e C=O nos quatro estados de alga analisados (virgem, revestida com ferro, saturada com As(III) e saturada com As(V)). Verificou-se que os espetros da alga saturada com As(III) e saturada com As(V) são semelhantes, o que sugere que o processo de adsorção se processa de forma idêntica para ambas as espécies de arsénio.

Verificou-se que as quantidades adsorvidas de As(V) por grama de alga não variam significativamente em função do pH, o que não se verificou com o As(III), o qual é adsorvido mais eficazmente a pH 7. Além disso, registou-se uma diminuição significativa da lixiviação de ferro a este valor de pH, sendo que se decidiu realizar os ensaios de cinética e de equilíbrio de adsorção a pH 7.

Nos ensaios de cinética de adsorção, verificou-se que o modelo cinético de pseudo 1ª ordem se ajustou melhor aos pontos experimentais dos ensaios realizados com concentrações iniciais de As(V) de 1, 10 e 25 mg/L, obtendo-se valores de q_e iguais a 0,09, 0,93 e 1,71 mg/g, respetivamente. Este modelo também

foi o que melhor se ajustou aos pontos experimentais do ensaio realizado com uma dosagem de alga de 5 mg/L. Nos ensaios de cinética de adsorção realizado com o As(III), foi o modelo cinético de pseudo 2ª ordem o que melhor se ajustou aos ensaios realizados com uma concentração inicial de As(III) de 25 mg/L ($q_e=1,70$ mg/g) e de 1 mg/L ($q_e=0,13$ mg/g).

Verificou-se que ocorre maior lixiviação de ferro nos ensaios cinéticos de adsorção de As(III), o que pode dever-se ao facto de, nos ensaios realizados com esta espécie de arsénio ocorrer redução do Fe(III) retido na superfície das algas a Fe(II). Desta forma, pode verificar-se fortes indícios do pressuposto de que ocorre oxidação do As(III) a As(V), de forma a equilibrar a redução sofrida pelo ferro. Desta forma, a espécie adsorvida pela alga seria o As(V).

Nos ensaios de equilíbrio de adsorção verificou-se que a quantidade adsorvida de ambas as espécies de As aumenta com o aumento da concentração de equilíbrio. O valor de Q_{max} obtido para o As(III) foi igual a 4,19 mg/g, enquanto que para o As(V) foi igual a 7,30 mg/g (pH 7, 20 °C). Isto vai de encontro ao mecanismo proposto de que a espécie de As trivalente sofre oxidação a As(V), sendo esta última a espécie adsorvida durante o processo de adsorção.

Verificou-se que nas soluções resultantes dos ensaios de equilíbrio realizados com As(III) existia Fe(II) e As(V), o que também sugere a ocorrência de redução do Fe(III) do revestimento das algas a Fe(II), bem como a oxidação do As(III) a As(V), confirmando novamente o pressuposto já referido.

Nos ensaios de coagulação/floculação realizados com a água contaminada trabalhou-se a pH 9 e com uma dosagem de coagulante igual a 1,7 mL/L. Este processo revelou uma eficiência de remoção de As acima de 99%, bem como uma baixa lixiviação de ferro. No entanto, verificou-se uma elevada produção de lamas, as quais têm de ser sujeitas a tratamento posterior, de modo a não constituírem um fator de poluição secundária do processo.

Nos ensaios de adsorção realizados com a água contaminada, verificou-se que a pH 7 se obteve melhores resultados a nível da remoção de arsénio e a nível da lixiviação de ferro. As correções finais de pH (para 6 e para 8) realizadas ao ensaio a pH 4 traduziu-se numa melhoria adicional a nível da remoção de arsénio e a nível da redução da concentração de ferro em solução. Além disto, as eficiências de remoção de arsénio conseguiram igualar as obtidas nos ensaios de coagulação/floculação, com utilização de menor quantidade de reagentes.

A utilização de algas como adsorvente é uma alternativa interessante no tratamento de águas pois permitiria a obtenção de uma boa relação custo-benefício. Além disto, permite a utilização de material orgânico acumulado periodicamente nas praias, constituindo uma alternativa de gestão destes materiais.

Além disso, as algas utilizadas como adsorventes podem ser regeneradas e utilizadas para outros fins, como por exemplo para incorporação em material de construção.

A adsorção é uma técnica de operação simples, que se revelou eficiente na remoção de arsénio de águas contaminadas, com baixa produção de lamas, o que constitui um ponto positivo a nível económico e ambiental por acarretar menos preocupações e gastos a nível da gestão de resíduos.

5. SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

Tendo em atenção que as algas são materiais bastante heterogêneos, as filtrações realizadas possuíram alguma dificuldade associada, devido à presença de partículas finas. Deste modo, sugere-se a realização de uma peneiração prévia, de modo a limitar o tamanho mínimo das partículas de alga e facilitar o processo de filtração com membrana de acetato de celulose.

O tempo disponível para a realização deste trabalho foi limitado, de modo que foi impraticável a realização de estudos de otimização de todos os parâmetros envolvidos no processo de adsorção. Assim, apresenta-se a sugestão deste tipo de estudo para otimização de parâmetros como a dosagem de alga e a temperatura de operação. Em especial, sugere-se otimizar o processo de revestimento com ferro, de forma a obter menor lixiviação de ferro aquando da utilização da alga revestida.

Sugere-se ainda a aplicação do processo de adsorção apresentado a outros contaminantes presentes em águas, tais como o crómio e o antimónio, de modo a verificar se é possível a obtenção de eficiências de remoção significativas.

A aplicação de diferentes revestimentos também constitui uma sugestão interessante, de modo a compará-los a nível de remoção de arsénio e identificar os que são mais viáveis de serem utilizados.

Por fim, sugere-se ainda a realização de estudos de bioacumulação, utilizando as algas vivas, já que o metabolismo das algas tem tendência a absorver arsénio naturalmente. Expor as algas vivas a um ambiente saturado com este metaloide poderia provocar uma adaptação do seu metabolismo, adsorvendo o arsénio sem qualquer tipo de revestimento.

REFERÊNCIAS

- Antunes, I. M. H. R. and M. T. D. Albuquerque (2013). "Using indicator kriging for the evaluation of arsenic potential contamination in an abandoned mining area (Portugal)." Science of The Total Environment 442: 545-552.
- Aryal, M., M. Ziajova and M. Liakopoulou-Kyriakides (2010). "Study on arsenic biosorption using Fe(III)-treated biomass of *Staphylococcus xylosus*." Chemical Engineering Journal 162(1): 178-185.
- Cama, J., M. Rovira, P. Ávila, M. R. Pereira, M. P. Asta, F. Grandia, X. Martínez-Lladó and E. Alvarez-Ayuso (2008). Distribución de arsénico en la región Ibérica. Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana. CYTED. Argentina, IBEROARSEN.
- Carvalho, L. M. d., P. C. d. Nascimento, D. Boher, M. Scharf and M. R. d. Silva (2004). "Especiação analítica de compostos de arsênio empregando métodos voltamétricos e polarográficos: uma revisão comparativa de suas principais vantagens e aplicações." Química Nova 27(2): 261-269.
- Chang, Q., W. Lin and W.-c. Ying (2010). "Preparation of iron-impregnated granular activated carbon for arsenic removal from drinking water." Journal of Hazardous Materials 184(1-3): 515-522.
- Choong, T. S. Y., T. G. Chuah, Y. Robiah, F. L. Gregory Koay and I. Azni (2007). "Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview." Desalination 217(1-3): 139-166.
- Davison, D. M. (2009). *Sargassum muticum* in Scotland, 2008: A review of information, issues and implications. Scottish Natural Heritage Commissioned Report No.324 Scottish Natural Heritage.
- Deng, L., Y. Su, H. Su, X. Wang and X. Zhu (2007). "Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*." Journal of Hazardous Materials 143(1-2): 220-225.
- Ferreira, A. C. D. R. (2015). Study of arsenic biosorption in *Ascophyllum nodosum*. Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Ferreira, M. A. A. (2009). Técnicas electroquímicas para la determinación y especiación de arsénico en aguas. Argentina, CYTED.
- Filote, C. (2015). Green macroalgae from the Black Sea: Characterization and possible application in anions sorption process. Master Thesis, Technical University Gheorghe Asachi Of Iasi.
- Fiol, N. and I. Villaescusa (2008). "Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies." Environmental Chemistry Letters 7(1): 79-84.
- Fourest, E. and B. Volesky (1996). "Contribution of Sulfonate Groups and Alginate to Heavy Metal Biosorption by the Dry Biomass of *Sargassum fluitans*." Environmental Science & Technology 30(1): 277-282.
- García, R. and A. P. Báez (2012). Atomic Absorption Spectrometry (AAS). Atomic Absorption Spectroscopy. M. A. Farrukh. México, InTech: 270.
- Guiry, M. (2002). "Sargassum muticum (Yendo) Fensholt." Retrieved 22/01/2016, from http://www.algaebase.org/search/images/detail/?img_id=vc8caecbad8437bc1&sk=0.
- He, J. and J. P. Chen (2014). "A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools." Bioresource Technology 160: 67-78.
- Ho, Y. S. (1995). Adsorption of Heavy metals from waste Streams by Peat. Ph.D. Thesis, University of Birmingham.
- IPQ (1996). Norma Portuguesa 2202 - Qualidade da água: Determinação do ferro. Método espectrométrico com a 1,10-fenantrolina, Instituto Português da Qualidade.
- Josefsson, M. and K. Jansson (2011). NOBANIS – Invasive Alien Species Fact Sheet – *Sargassum muticum*. Online Database of the European Network on Invasive Alien Species – NOBANIS. www.nobanis.org. Data de acesso 21/09/2015.
- Kapaj, S., H. Peterson, K. Liber and P. Bhattacharya (2006). "Human Health Effects From Chronic Arsenic Poisoning - A Review." Journal of Environmental Science and Health 41: 2399-2428.
- Kosmulski, M. (2002). "The pH-Dependent Surface Charging and the Points of Zero Charge." Journal of Colloid and Interface Science 253(1): 77-87.

- Kumar, A., P. L. Gurian, R. H. Bucciarelli-Tieger and J. Mitchell-Blackwood (2008). "Iron oxide-coated fibrous sorbents for arsenic removal." American Water Works Association 100(4): 151-164.
- Kumaresan, M. and P. Riyazuddin (2001). "Overview of speciation chemistry of arsenic." Current Science 80(7): 837-846.
- Lagergren, S. (1898). "About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substance." Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar 24: 1-39.
- Litter, M., A. P. Carrera, M. E. Morgada, O. Ramos, J. Quintanilla and A. Fernández-Cirelli (2008). Formas presentes de arsénico en agua y suelo. Distribución del arsenico en las regiones ibérica e iberoamericana. cyted. argentina, IBEROARSEN.
- Litter, M. and M. E. Morgada (2009). Formas arsenicales en agua y suelos. Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. CYTED. Argentina, IBEROARSEN.
- Mondal, P., S. Bhowmick, D. Chatterjee, A. Figoli and B. Van der Bruggen (2013). "Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe water supply: A critical assessment of technological solutions." Chemosphere 92(2): 157-170.
- Murugesan, G. S., M. Sathishkumar and K. Swaminathan (2006). "Arsenic removal from groundwater by pretreated waste tea fungal biomass." Bioresource Technology 97(3): 483-487.
- Naujokas, M. F., B. Anderson, H. Ahsan, H. V. Aposhian, J. H. Graziano, C. Thompson and W. A. Suk (2013). "The Broad Scope of Health Effects from Chronic Arsenic Exposure: Update on a Worldwide Public Health Problem." Environmental Health Perspectives 121(3): 295-302.
- Noh, J. S. and J. A. Schwarz (1989). "Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration." Journal of Colloid and Interface Science 130(1): 157-164.
- Pokhrel, D. and T. Viraraghavan (2006). "Arsenic removal from an aqueous solution by a modified fungal biomass." Water Research 40(3): 549-552.
- Qiu, H., L. LV, B.-c. Pan, Q.-j. Zhang, W.-m. Zhang and Q.-x. Zhang (2009). "Critical review in adsorption kinetic models." Journal of Zhejiang University Science A 10(5): 716-724.
- Rodríguez-Lado, L., G. Sun, M. Berg, Q. Zhang, H. Xue, Q. Zheng and C. A. Johnson (2013). Groundwater Arsenic Contamination Throughout China. Science Spain, Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology. 341: 866-868.
- Shih, M.-C. (2005). "An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes." Desalination 172(1): 85-97.
- Smedley, P. L. and D. G. Kinniburgh (2002). "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters." Applied Geochemistry 17(5): 517-568.
- Ungureanu, G., S. Santos, R. Boaventura and C. Botelho (2015). "Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption." Journal of Environmental Management 151: 326-342.
- Ungureanu, G., S. Santos, R. Boaventura and C. Botelho (2015a). "Biosorption of antimony by brown algae *S. muticum* and *A. nodosum*." Environmental Engineering and Management Journal 14(2): 455-463.
- Veličković, Z., G. D. Vuković, A. D. Marinković, M.-S. Moldovan, A. A. Perić-Grujić, P. S. Uskoković and M. Đ. Ristić (2012). "Adsorption of arsenate on iron(III) oxide coated ethylenediamine functionalized multiwall carbon nanotubes." Chemical Engineering Journal 181-182: 174-181.
- Vilar, V. J. P. (2006). Remoção de Iões Metálicos em Solução Aquosa por Resíduos da Indústria de Extracção de Agar. Tese de Doutoramento, Universidade do Porto.

ANEXOS

ANEXO A

Exemplo de reta de calibração para determinação da quantidade de ferro total por espectrometria de absorção atômica de chama

A Tabela 17 apresenta os padrões utilizados na calibração do espectrofotômetro de absorção atômica de chama para a realização das análises ao ferro total presente nas amostras, bem como a absorvância média lida pelo equipamento.

Tabela 17 – Padrões utilizados na calibração do espectrofotômetro de absorção atômica de chama para a realização das análises ao ferro total e respectivas absorvâncias médias.

	Concentração (mg/L)	Absorvância média (a 248,3 nm)
Branco	0	0,0000
Padrão 1	0,5	0,0439
Padrão 2	1,0	0,0962
Padrão 3	2,0	0,1968
Padrão 4	4,0	0,3609
Padrão 5	5,0	0,4363

A partir destes valores foi possível traçar o gráfico correspondente e respectiva reta de calibração, na qual a variável y representa a absorvância média e x representa a concentração de ferro total, apresentados na Figura 24. As análises foram realizadas com coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,995.

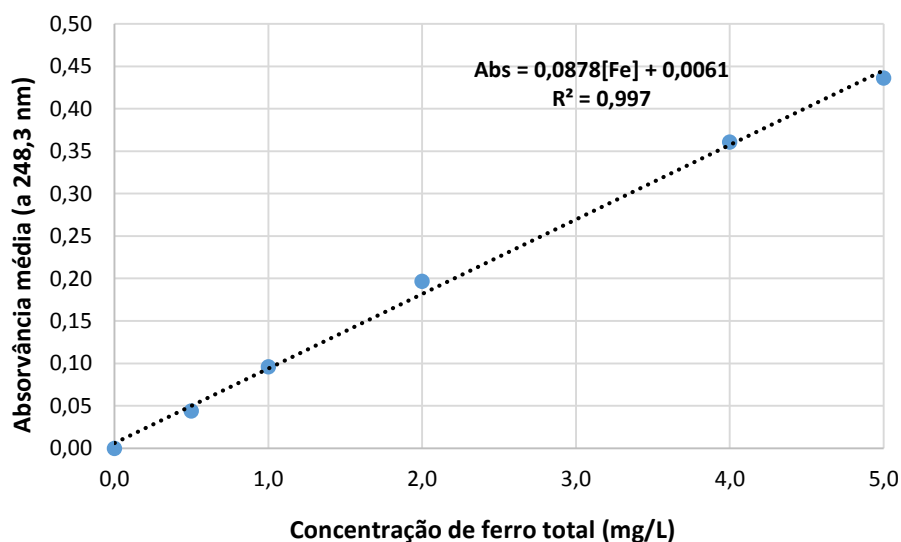


Figura 24 – Exemplo de reta de calibração do espectrofotômetro de absorção atômica de chama para análise do ferro total.

ANEXO B

Exemplo de reta de calibração para determinação da quantidade de arsênio total por espectrometria de absorção atômica de chama

A Tabela 18 apresenta os padrões utilizados na calibração do espectrofotômetro de absorção atômica de chama para a realização das análises ao arsênio total presente nas amostras, bem como a absorvância média lida pelo equipamento.

Tabela 18 – Padrões utilizados na calibração do espectrofotômetro de absorção atômica de chama para a realização das análises ao arsênio total e respectivas absorvâncias médias.

	Concentração (mg/L)	Absorvância média (a 197,3 nm)
Branco	0	0,0000
Padrão 1	5,0	0,0360
Padrão 2	10,0	0,0749
Padrão 3	15,0	0,1125
Padrão 4	20,0	0,1494
Padrão 5	25,0	0,1847
Padrão 6	50,0	0,3502

A partir destes valores foi possível traçar o gráfico correspondente e respectiva reta de calibração, onde na qual a variável y representa a absorvância média e x representa a concentração de arsênio total, apresentados na Figura 25. As análises foram realizadas com valores de R^2 superiores a 0,995.

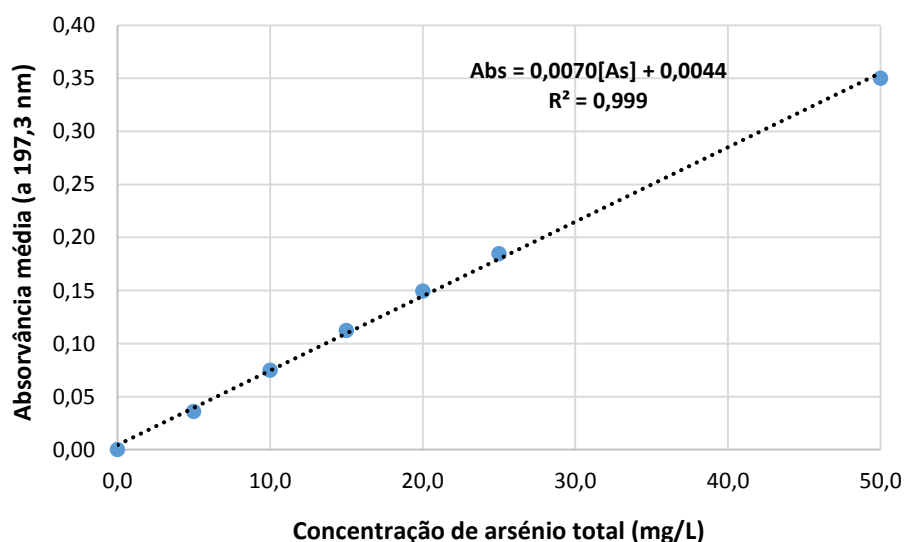


Figura 25 – Exemplo de reta de calibração do espectrofotômetro de absorção atômica de chama para análise do arsênio total.

ANEXO C

Exemplo de reta de calibração para determinação da quantidade de arsênio total por espectrometria de absorção atômica com câmara de grafite

A Tabela 19 apresenta os padrões utilizados na calibração do espectrofotômetro de absorção atômica com câmara de grafite a para a realização das análises ao arsênio total presente nas amostras, bem como a absorvância média lida pelo equipamento.

Tabela 19 – Padrões utilizados na calibração do espectrofotômetro de absorção atômica com câmara de grafite para a realização das análises ao arsênio total e respectivas absorvâncias médias.

	Concentração (mg/L)	Absorvância média (a 197,3 nm)
Branco	0	0,0000
Padrão 1	3,3	0,0157
Padrão 2	10,0	0,0757
Padrão 3	20,0	0,1414
Padrão 4	30,0	0,2084
Padrão 5	40,0	0,2851
Padrão 6	50,0	0,3425

A partir destes valores foi possível traçar o gráfico correspondente e respectiva reta de calibração, onde na qual a variável y representa a absorvância média e x representa a concentração de arsênio total, apresentados na Figura 26. As análises foram realizadas com valores de R^2 superiores a 0,995.

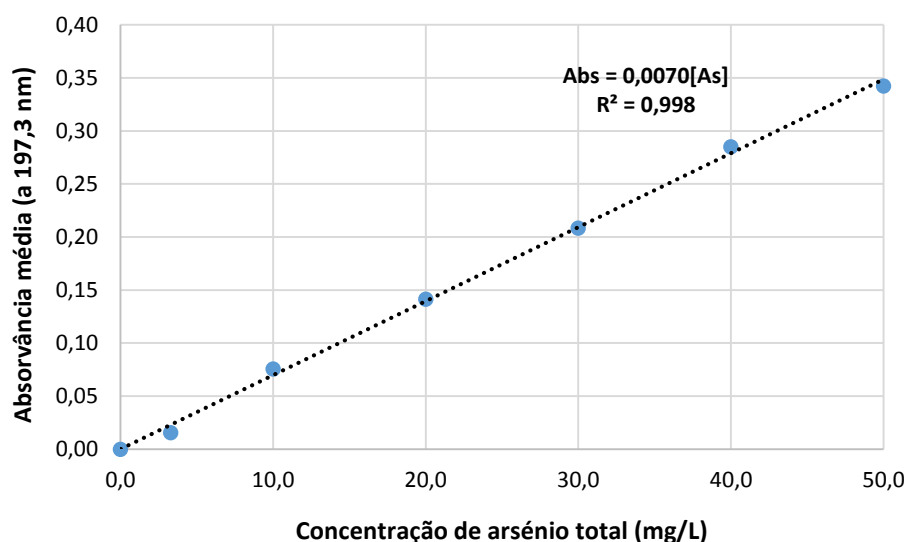


Figura 26 – Exemplo de reta de calibração do espectrofotômetro de absorção atômica com câmara de grafite para análise do arsênio total.

ANEXO D

Exemplo de um ensaio referente ao método de adição de padrão para determinação da quantidade de arsénio trivalente por voltametria de redissolução catódica de onda quadrada

Como já referido, na análise da quantidade de As(III) foi utilizado o método da adição de padrão. A Tabela 20 apresenta a concentração adicionada e os valores de intensidade de pico lidos pelo equipamento.

Tabela 20 – Exemplo de condições experimentais para realização do método de adição de padrão para determinação de As(III)

	Concentração adicionada (µg/L)	Intensidade de pico média (µA)
Inicial	0,00	66,62
1ª adição	18,68	70,21
2ª adição	43,37	77,72
3ª adição	61,73	82,55

A partir destes valores foi possível traçar o gráfico da variação da intensidade do pico em função da concentração e respetiva reta de calibração, tal como apresentado na Figura 27. A variável x indica a concentração de As(III) e a variável y refere-se à intensidade de pico. As análises foram realizadas com valores de R^2 superiores a 0,990.

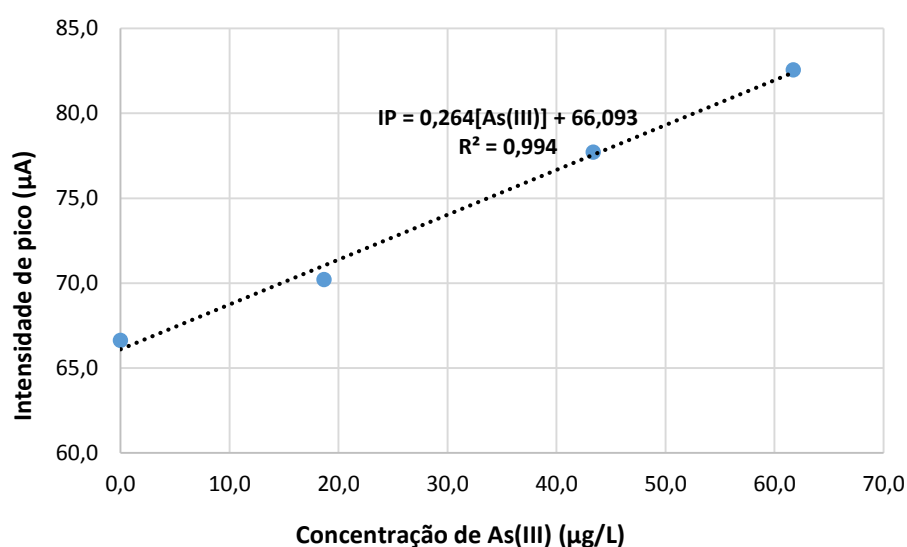


Figura 27 – Método de adição de padrão para determinação da concentração de As(III).

ANEXO D

Exemplo de reta de calibração para determinação da quantidade de ferro(II) por espectrometria de absorção UV-Vis

As análises ao Fe(II) foram realizadas por espectrometria de absorção UV-Vis. A calibração do equipamento de análise foi realizada recorrendo aos padrões apresentados na Tabela 20, onde se apresenta também a absorvância média obtida a partir do mesmo.

Tabela 21 – Padrões utilizados na calibração do espectrofotômetro de absorção UV-Vis para a realização das análises ao Fe(II) e respectivas absorvâncias médias.

	Concentração (mg/L)	Absorvância média (a 510 nm)
Branco	0	0,000
Padrão 1	0,2	0,036
Padrão 2	0,5	0,090
Padrão 3	1,0	0,182
Padrão 4	2,0	0,358
Padrão 5	3,0	0,541
Padrão 6	4,0	0,720
Padrão 7	5,0	0,905

A partir destes valores construiu-se o gráfico da variação da absorvância em função da concentração e traçou-se a reta de calibração, apresentados na Figura 28. As análises foram realizadas com valores de R^2 superiores a 0,995.

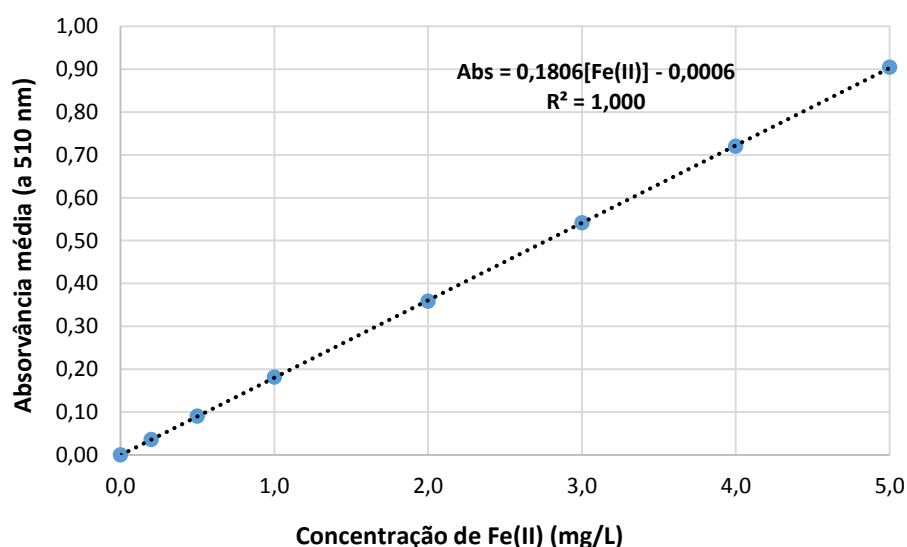


Figura 28 – Exemplo de reta de calibração do espectrofotômetro de absorção UV-Vis para análise do Fe(II).